

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Studijní program: M 2301 Strojní inženýrství

Studijní obor: 3901T003 Aplikovaná mechanika

Vliv umělého stárnutí na mechanické vlastnosti pryže

Effect of accelerated ageing on mechanical properties of rubber

Diplomová práce

Jméno autora: **Radek Zbončák**

Vedoucí práce: doc. Ing. Bohdana Marvalová, CSc.

Konzultant: doc. Ing. Iva Petříková, Ph.D.

V Liberci, 27. 5. 2011

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**Fakulta strojní**

Katedra mechaniky, pružnosti a pevnosti**Studijní rok: 2010/2011**Jméno a příjmení: **Radek Zbončák**

Studijní program: M 2301 Strojní inženýrství

Obor: 3901T003 Aplikovaná mechanika

Zaměření: Inženýrská mechanika

Ve smyslu zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách se Vám určuje diplomová práce na téma:

Vliv umělého stárnutí na mechanické vlastnosti pryže.**Zásady pro vypracování:**

(uveďte hlavní cíle diplomové práce a doporučené metody pro vypracování)

Cílem diplomové práce je vypracování metodiky experimentálního měření mechanických vlastností pryže podrobené umělému stárnutí při zvýšených teplotách. Měření budou následující vlastnosti: tvrdost Sh-A, protažení, dynamické moduly pomocí DMA, relaxace, koeficient tření. Stanovení vhodného času stárnutí, při kterém již nastává výrazná změna mechanických vlastností. Výzkum vzájemného vztahu mezi těmito vlastnostmi při umělém stárnutí.

Postup řešení:

1. Zhotovení vzorků. Řízení stárnutí při zvýšených teplotách. Zatěžování vzorků.
 2. Návrh numerických metod vyhodnocení experimentů. Stanovení mechanických vlastností vzorků.
 3. Stanovení závislosti mechanických vlastností na podmínkách stárnutí. Vzájemný vztah mezi měřenými mechanickými parametry.
-

Forma zpracování diplomové práce:

- průvodní zpráva: 50 stran
- grafické práce: výkresy experimentálního zařízení, poster

Seznam literatury:

Yangyang Sun & all, Electrical approach to monitor the thermal oxidation aging of carbon black filled ethylene propylene rubber, 2004, Polymer Degradation and Stability
Charraut, E. & all, Structural Recovery (Physical Ageing) of the Friction Coefficient of Polymers, 2007, Wiley InterScience

Hsien-Tang Chiu, Aging and Mechanical Properties of NR/BR Blends, 2006, Journal of Materials Engineering and Performance

S.H. Ding et al., Accelerated aging and aging mechanism of acrylic sealant, Polymer Degradation and Stability, 91 (2006) 1010e1016

F. Delor-Jestin et al., Photo-, thermal and natural ageing of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber, Polymer Degradation and Stability 67 (2000) 469-477

Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Bohdana Marvalová, CSc

Konzultant diplomové práce: doc. Ing. Iva Petříková, PhD

prof. Ing. Miroslav Václavík, CSc.
vedoucí katedry

doc. Ing. Miroslav Malý, CSc.
děkan

V Liberci, dne 9. 7. 2010

Platnost zadání diplomové práce je 15 měsíců od výše uvedeného data (v uvedené lhůtě je třeba podat přihlášku ke SZZ). Termíny odevzdání diplomové práce jsou určeny pro každý studijní rok a jsou uvedeny v harmonogramu výuky.

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména §60 - školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum: 27. 5. 2011

Podpis:

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval těm, kteří mi věnovali svůj čas, poskytli cenné informace, či jinak přispěli k vytvoření pracovních podmínek nezbytných k dosažení výsledků.

Jmenovitě bych chtěl poděkovat doc. Ing. Bohdaně Marvalové, CSc. a doc. Ing. Ivě Petříkové, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady, kterými velkou měrou přispěly k vypracování mé diplomové práce.

V neposlední řadě děkuji i svým rodičům za podporu po celou dobu mého studia.

Abstrakt (CZ)

V práci je sledován vliv urychleného tepelného stárnutí (při 100°C) na mechanické vlastnosti butadien-styrenové pryže (SBR). Je měřen koeficient tření na tribometru typu Ball-On-Disk, relaxace a protažení tahovými zkouškami, tvrdost podle Shore (Sh-A) a dynamické moduly metodou DMA. Materiál vlivem stárnutí ztrácí vlastnosti houževnatého materiálu a začíná se chovat jako křehký. Hodnoty dynamických modulů a tvrdosti rostou. Snižuje se součinitel vnitřního tlumení, napětí při přetržení, schopnost deformace a klesá i koeficient tření.

Klíčová slova: SBR, tepelné stárnutí, DMA, tření, relaxace, protažení, Sh-A

Abstract (ENG)

The study is focused on effect of the accelerated heat ageing (100°C) on mechanical properties of butadiene-styrene rubber (SBR). The friction coefficient is measured with Ball-On-Disk tribometer, relaxation and elongation is measured by tensile tests, Shore hardness and dynamic moduli are measured by DMA method. Material loses properties of tough material due to ageing and starts to behave like fragile materials. Values of dynamic moduli and hardness grow. The dumping, stress at break, deformation ability and friction coefficient decrease.

Keywords: SBR, thermal ageing, DMA, friction, relaxation, elongation, Sh-A

1	ÚVOD.....	13
2	POLYMERY	14
2.1	HISTORIE A SOUČASNOST.....	14
2.2	ROZDĚLENÍ POLYMERŮ	15
2.3	STRUKTURA POLYMERŮ.....	15
2.4	POLYREAKCE.....	18
2.5	IZOPRENOIDY.....	19
2.6	VLASTNOSTI POLYMERŮ	19
2.6.1	Fázové stavy	20
3	PRYŽ	22
3.1	PŘÍRODNÍ KAUČUK.....	22
3.2	SYNTECKÉ KAUČUKY	23
3.3	VULKANIZACE	24
3.3.1	Vulkanizační systém se sírou	24
3.3.2	Rychlost vulkanizace	25
3.4	BUTADIEN-STYRENOVÁ PRYŽ.....	25
3.4.1	Styren	26
3.4.2	Butadien.....	27
4	STÁRNUTÍ.....	29
4.1	DEGRADACE.....	29
4.2	TEPELNÉ STÁRNUTÍ.....	29
4.2.1	Termo-oxidace	30
4.2.2	Laboratorní pec LE11/15.....	30
5	MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ.....	32
5.1	REOLOGIE.....	32
5.2	DEFORMACE	32
5.2.1	Tahový diagram	32
5.2.2	Teplotní závislost modulu pružnosti	33
5.3	RELAXACE	34
5.3.1	TIRA Test 28100	35
5.4	DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA	35

5.4.1	Viskoelastické materiály	35
5.4.2	Metoda DMA	37
5.4.3	ElectroPuls E3000	37
5.5	TVRDOST SHORE.....	38
5.5.1	Tvrdoměr HT-6510 Shore A	39
5.6	TRIBOLOGIE	40
5.6.1	Tření tuhých těles	40
5.6.2	Tribometr Ball-On-Disk	40
6	MĚŘENÍ A VÝSLEDKY.....	42
6.1	VZORKY	42
6.2	TEPELNÉ STÁRNUTÍ.....	43
6.3	TAHOVÁ ZKOUŠKA	44
6.4	RELAXACE	46
6.5	DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA	49
6.6	MĚŘENÍ TVRDOSTI.....	57
6.7	TRIBOLOGICKÁ MĚŘENÍ	58
7	ZÁVĚR	62
8	SEZNAM LITERATURY	63

Seznam ilustrací

Obr. 1: Základní rozdělení polymerů z hlediska chování za běžné a zvýšené teploty....	15
Obr. 2: Rozdělení polymerů podle polymeračního stupně	16
Obr. 3: Distribuční křivka molekulových hmotností polymeru.....	17
Obr. 4: Makrostruktura polymerních řetězců	17
Obr. 5: Síťování butadien-styrenového kaučuku	19
Obr. 6: Izoprenová jednotka	19
Obr. 7: Rozložení energie podle natočení vazby	20
Obr. 8: Termomechanická křivka polymerů.....	21
Obr. 9: Vzorec přírodního kaučuku (cis).....	23
Obr. 10: Chemický vzorec butadien-styrenového kaučuku.....	25
Obr. 11: Struktura molekuly styrenu	26
Obr. 12: Strukturní řetězec 1,3-butadienu	27
Obr. 13: Laboratorní pec LE 11/15	30
Obr. 14: Charakteristické křivky napětí - deformace pro polymerní materiály.....	33
Obr. 15: Závislost modulu pružnosti na teplotě.....	34
Obr. 16: TIRA	35
Obr. 17: Časová závislost mezi napětím a poměrnou deformací při harmonickém namáhání.....	36
Obr. 18: Časová závislost napětí a poměrné deformace při harmonickém namáhání	36
Obr. 19: Stanice INSTRON ElectroPuls E3000	38
Obr. 20: Schéma hrotu tvrdoměru typu A	39
Obr. 21: Digitální tvrdoměr HT-6510A Shore A.....	39
Obr. 22: Tribometr Ball-On-Disk	41
Obr. 23: Schéma páskového vzorku.....	42
Obr. 24: Páskové vzorky	42
Obr. 25: Schéma kruhového vzorku.....	43
Obr. 26: Rošt.....	43
Obr. 27: Schéma stolu tribometru (pohled shora).....	58

Seznam tabulek

Tab. 1: Rozdělení terpenů podle počtu izoprenových jednotek.....	19
Tab. 2: Přehled poloh	20
Tab. 3: Fyzikální vlastnosti přírodního kaučuku	23
Tab. 4: Fyzikální a chemické vlastnosti styrenu při 20°C.....	26
Tab. 5: Styren při inhalaci	27
Tab. 6: Fyzikální a chemické vlastnosti butadienu při 20°C	28
Tab. 7: Technické parametry Laboratorní pece LE11/15.....	31
Tab. 8: Nastavení cyklů druhé etapy	50
Tab. 9: Zvolené otáčky a poloměry.....	58

Seznam grafů

Graf 1: Tahová zkouška - závislost napětí na deformaci	45
Graf 2: Závislost deformace na době stárnutí.....	45
Graf 3: Závislost napětí na době stárnutí.....	46
Graf 4: Relaxace.....	47
Graf 5: Mullinsův jev	48
Graf 6: Závislost napětí na době stárnutí při relaxaci	48
Graf 7: Relaxace po 21 dnech stárnutí	49
Graf 8: Závislost modulu pružnosti v tahu vzorků o tloušťce 2 mm na době stárnutí....	50
Graf 9: Závislost ztrátového modulu vzorků o tloušťce 2 mm na době stárnutí	51
Graf 10: Závislost činitele vnitřního tlumení vzorků o tloušťce 2 mm na době stárnutí	51
Graf 11: Závislost modulu pružnosti vzorků o tloušťce 2,0 mm na amplitudě při frekvencích 2,5 a 7,5 Hz.....	52
Graf 12: Závislost ztrátového modulu vzorků o tloušťce 2,0 mm na amplitudě při frekvencích 2,5 a 7,5 Hz.....	52
Graf 13: Závislost činitele vnitřního tlumení vzorků o tloušťce 2,0 mm na amplitudě při frekvencích 2,5 a 7,5 Hz.....	53
Graf 14: Závislost modulu pružnosti vzorků o tloušťce 2,8 mm na době stárnutí	54
Graf 15: Závislost ztrátového modulu vzorků o tloušťce 2,8 mm na době stárnutí.....	54
Graf 16: Závislost činitele vnitřního tlumení vzorků o tloušťce 2,8 mm na době stárnutí	55
Graf 17: Závislost modulu pružnosti vzorků o tloušťce 2,8 mm na amplitudě při frekvencích 2,5 a 7,5 Hz.....	55
Graf 18: Závislost ztrátového modulu vzorků o tloušťce 2,8 mm na amplitudě při frekvencích 2,5 a 7,5 Hz.....	56
Graf 19: Závislost činitele vnitřního tlumení vzorků o tloušťce 2,8 mm na amplitudě při frekvencích 2,5 a 7,5 Hz.....	56
Graf 20: Závislosti tvrdosti Sh-A na době stárnutí	57
Graf 21: První část měření.....	59
Graf 22: Druhá část měření.....	60
Graf 23: Srovnání koeficientu tření pro poloměry 10 a 14 mm.....	61

Seznam symbolů, zkratek a termínů

δ	[rad]	ztrátový úhel
E'	[Pa]	normálový modul pružnosti v tahu
E''	[Pa]	ztrátový modul pružnosti v tahu
E^*	[Pa]	komplexní modul pružnosti v tahu
ε	[-]	poměrná deformace
M_r	[-]	relativní molekulová hmotnost
σ	[Pa]	napětí
T_b	[°C]	teplota křehnutí
T_f	[°C]	teplota viskózního toku
T_g	[°C]	teplota skelného přechodu
T_m	[°C]	teplota tání
SBR		butadien-styrenový kaučuk

1 ÚVOD

Rozvoj společnosti je závislý na rozvoji techniky a rozvoj techniky není možný bez vývoje nových materiálů.[1] V současné době představují nejvýznamnější segmenty výroby a spotřeby podle objemu mezi všemi technickými materiály polymerní materiály.[2] Oproti jiným materiálům mají řadu výhod. Jejich využitím lze například snížit hmotnost konečného výrobku nebo eliminovat povrchové úpravy. Umožňují větší variabilitu konstruování. Mají dobrou odolnost proti dlouhodobému působení chemických látek, schopnost tlumení vibrací či odolnost proti korozi. Jejich vlastností mají dobrou stabilitu za vyšších teplot.

Nepřeberné množství druhů a typů plastů, s mnohdy nejasným složením, je příčinou vzniku problémů při porovnávání materiálových vlastností. Dá se říct, že na rozdíl od ocelí a dalších kovových materiálů neexistuje pro plasty celosvětově jednotná materiálová normalizace. Jistou alternativou je například Ashbyho metoda výběru materiálu na základě tzv. materiálových map. Ta spočívá v porovnávání materiálů podle vztahů mezi fyzikálními a mechanickými vlastnostmi.[1]

Pro spolehlivý konstrukční návrh z plastu jsou zejména pro mechanické vlastnosti rozhodující tzv. vícebodová data. Tím se rozumí funkční závislost materiálových vlastností na proměnných, jako jsou čas, teplota, vlhkost, ad.[1] Nejdůvěryhodněji lze tyto hodnoty získat na základě praktických materiálových zkoušek. A právě vytvoření metodiky experimentálního měření těchto závislostí je úkolem diplomové práce.

Vzorky vyrobené z butadien-styrenové pryže jsou nejprve podrobeny řízenému umělému tepelnému stárnutí. Následné experimenty jsou zaměřeny na protažení, tvrdost, relaxaci, koeficient tření a dynamické moduly. Na základě získaných hodnot je stanovena časová závislost tepelného stárnutí a vzájemné vztahy výše uvedených mechanických vlastností.

2 POLYMERY

2.1 Historie a současnost

Pojem *polymer*, ve smyslu látky složené z většího počtu základních jednotek, zavedl intuitivně švédský vědec J. J. Berzelius v roce 1833. Jde o termín složený z řeckých slov *polys* (mnoho) a *meros* (část). V literatuře[3] se uvádí, že zrození makromolekulární chemie nastalo v roce 1861, a to zjištěním Tomáše Grahama, že existuje velký počet látek, které se od běžných materiálů významně liší difuzními vlastnostmi. Graham se správně domníval, že se tak děje na základě vyšší molekulové hmotnosti. Pro jejich označení Koloidy tehdy použil řeckého výrazu pro klíč.

Poprvé označil tyto látky makromolekulami Herman Staudinger v roce 1920 a upozornil na to, že polymery (např. přírodní kaučuk) si na rozdíl od koloidů uchovávají svoji vysokou molekulární hmotnost ve všech rozpouštědlech.

Rok 1868 je uváděn jako počátek průmyslové výroby polymerů, a sice zahájením výroby nitrocelulózy. V letech 1925 až 1950 pak došlo k průmyslovému zavedení velkého počtu syntetických produktů s dlouhými řetězci. Zvláště pak rok 1945 přinesl prudký rozmach polymerů.

Polymerní materiály dnes představují nejvýznamnější oblast výroby a spotřeby podle objemu mezi všemi technickými materiály. Z historického hlediska lze rozvoj plastů srovnat snad jen s dynamikou výroby oceli v období první průmyslové revoluce devatenáctého století. A tak není divu, že mnozí odborníci zabývající se vědeckotechnickým a průmyslovým pokrokem zastávají názor, že 21. století lze označit za století plastů.[2]

Tady je nutné uvést na pravou míru použití označení plasty. Hovoří-li se o plastech v nejširším slova smyslu, mají se na mysli obecně polymerní materiály.¹ Podle definice však označují plasty pouze určitou skupinu polymerních materiálů. Některé zdroje[4] však uvádí, že pod pojmem plasty se rozumí materiály, jejichž základní složku tvoří polymer. Proto je potřeba si uvědomit, v jakém kontextu se o plastech hovoří.

Lídry v oblasti výzkumu a strojírenské aplikace plastů a kompozitů je nutno hledat tam, kde je těmto materiálům věnována potřebná pozornost ve výuce, kde se

¹ Ověřeno v laboratoři pro nekovové materiály (elastomery) společnosti ŠKODA AUTO, a.s.

současně pěstuje základní i aplikovaný výzkum, a kde existují vazby na aplikační sféru. V České republice k takovým lokalitám jednoznačně patří Praha, Zlín a Liberec.[1]

2.2 Rozdělení polymerů

Základní rozdělení makromolekulárních látek je podle jejich původu, a to na přírodní a syntetické. Přírodní se rozlišují na původní nebo modifikované (chemicky upravené). U původních dochází k tvorbě makromolekul v rostlinných nebo živočišných organismech (např. bílkoviny, škrob, celulóza). Jejich reakcí s jednoduchými organickými a anorganickými látkami pak vznikají modifikované (např. celulooid, acetyl, viskóza). Do skupiny syntetických makromolekulárních látek patří výrobky z uhlí, ropy, vody, dusíku a jiných jednoduchých surovin.[5]

Existují i jiná rozdělení makromolekulárních látek, například podle reakce, při níž vznikají, podle struktury materiálu, podle vlastností, atd. Na Obr. 1 je uvedeno rozdělení polymerů na základě jejich chování za běžné a zvýšené teploty.

Polymery		
Elastomery	Plasty	
Kaučuky	Termoplasty	Reaktoplasty

Obr. 1: Základní rozdělení polymerů z hlediska chování za běžné a zvýšené teploty

Plasty jsou polymerní materiály za běžných podmínek tvrdé a často i křehké. Při zvýšených teplotách se stávají plastickými a tvarovatelnými. Pokud je změna z plastického do tuhého stavu vratná, nazýváme tyto polymery *termoplasty*. Jde-li o změnu nevratnou, mluvíme o *reaktoplastech* (*termosetech*).

Elastomer je vysoce elastický polymer podléhající při působení malých sil značné dočasné deformaci bez porušení. Elastická deformace dosahuje více jak 300%. Do této kategorie polymerních materiálů spadají kaučuky a pryže, kterým bude dále věnována pozornost.

2.3 Struktura polymerů

Ke správnému pochopení fyzikálních a technických vlastností polymerních látek je důležitá znalost stavby makromolekul.

Během procesu polyreakce vzniká z nízkomolekulární látky (monomeru) jakási stavební (konstituční) jednotka. Ta je základem strukturní jednotky (meru), která se opakováním spojuje v řetězce a tvoří tak makromolekulární látku neboli polymer.

Hlavním, převažujícím typem primárních vazeb v polymerech jsou kovalentní vazby, které rozhodujícím způsobem ovlivňují mechanickou pevnost a stabilitu polymeru při zvýšené teplotě a při působení korozního prostředí.[5] Za sekundární se označují mezimolekulové soudržné (kohezní) vazby působící mezi molekulami kovalentně vázaných atomů.

Délka polymerních řetězců závisí na průběhu a době reakce. Počet merových jednotek v řetězci udává polymerační stupeň n .

$$M_r = n \cdot m_m, \quad (1)$$

kde M_r je relativní molekulární hmotnost a m je hmotnost základního meru. Na základě složení řetězce se rozlišují polymery na:

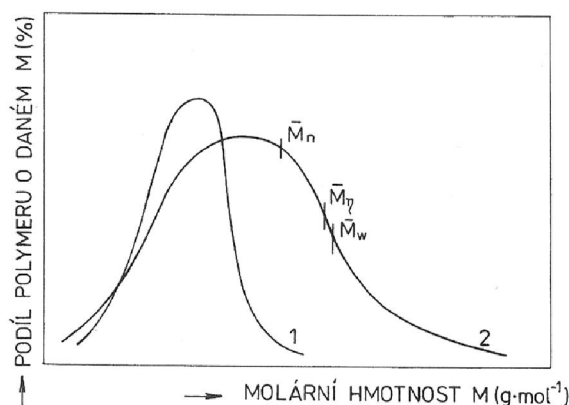
- Homopolymery - v řetězci jsou mery pouze jednoho typu.
- Heteropolymery - se dělí na kopolymery, jejichž řetězce obsahují mery dvou typů, a terpolymery se třemi typy merů v řetězci.

Nízkomolekulární				Vysokomolekulární
Monomer	Dimer	Trimer	Oligomer	Polymer

Obr. 2: Rozdělení polymerů podle polymeračního stupně

Hovoří-li se o molekulární struktuře polymeru, má se na mysli uspořádání makromolekul z hlediska velikosti, větvení, hustoty sítě a vzájemného uspořádání konstitučních jednotek.[5]

Délka makromolekul ovlivňuje mechanické, fyzikální a zpracovatelské vlastnosti polymerů. Pro dosažení požadovaných vlastností musí molekuly dosáhnout minimální velikosti. Výsledný polymer může mít různé poměrné zastoupení molekul stejné velikosti. Tuto skutečnost charakterizuje distribuční křivka molekulových hmotností polymeru. (Obr. 3) Polymery s úzkou distribuční křivkou vykazují vyšší modul pružnosti, vyšší pevnost a houževnatost.



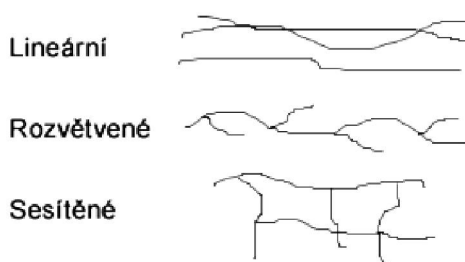
Střední hodnoty molárních hmotností $\overline{M}_n, \overline{M}_w, \overline{M}_z$; 1 - polymer s úzkou distribuční křivkou, 2 - polymer se širokou distribuční křivkou

Zdroj: [5]

Obr. 3: Distribuční křivka molekulových hmotností polymeru

Vysoký obsah nízkomolekulárního podílu v materiálu má za následek dobrou zpracovatelnost, ale také nízké hodnoty vrubové houževnatosti. Materiály s úzkou distribuční křivkou se vyznačují jednoduššími mechanickými a fyzikálními vlastnostmi. Vysoký obsah vysokomolekulárního podílu zaručuje dobrou odolnost proti namáhání rázem, ale bohužel taky horší zpracovatelnost.[5]

S ohledem na typ monomeru a na reakční podmínky vznikají lineární, rozvětvené nebo sesíťené makromolekuly. (Obr. 4) Většinu termoplastů lze považovat za lineární. Mezi sesíťené polymery patří reaktoplasty a pryže. Jejich vlastnosti závisí na počtu příčných vazeb. Hustota sítě ovlivňuje mechanické vlastnosti, především při vyšších teplotách.



Zdroj: [5]

Obr. 4: Makrostruktura polymerních řetězců

Makromolekulární řetězce jsou uspořádány v určitém směru. Říká se, že jsou orientovány. V ideálním případě je osa řetězce rovnoběžná s referenčním směrem (např. směr mechanického prodloužení). Reálně je takto orientovaný pouze určitý podíl

vláken. Tento tzv. stupeň orientace výrazně ovlivňuje mechanické vlastnosti a anizotropii mechanických vlastností ve výrobcích.

2.4 Polyreakce

Existují tři typy polyreakce. Prvním je tzv. polymerace, při které dochází k otevírání nenasycených vazeb, příp. cyklů, jednoho druhu monomeru. Během reakce nedochází ke vzniku vedlejších produktů. Čím vyšší je stupeň polymerace, tím větší je viskozita. Nejběžnějším mechanismem je radikálová polymerace.

Druhým typem, při němž během polyreakce dvou různých monomerů vznikají kromě polymeru i vedlejší produkty, je tzv. polykondenzace. Reaktanty musí obsahovat nejméně dvě reaktivní skupiny. Při reakci, která má stupňovitý charakter, dochází k odštěpování nízkomolekulárních produktů.[7]

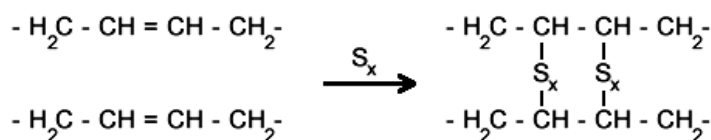
Posledním způsobem výroby je reakce dvou různých monomerů bez vzniku vedlejších produktů, tzv. polyadice. Během ní dochází k přesunu atomu vodíku v řetězci. Průběh může být jak stupňovitý, tak řetězový.

Z hlediska délky makromolekulárních řetězců lze dělit reakce polymerů podle následujícího:

- polymerační stupeň se nemění - halogenace, esterifikace, hydrolyza
- polymerační stupeň roste - roubování, síťování (vytvrzování)
- polymerační stupeň se snižuje - depolymerace, degradace (fyzikální vliv - T, p, F; chemický vliv - oxidace, hydrolytické štěpení, enzymatické štěpení)

Při síťování dochází k propojování polymerních řetězců sírnými můstky pomocí kovalentních vazeb. Vzniklá prostorová síť má zásadní vliv na výsledné vlastnosti pryže.

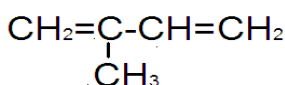
Depolymerace je vysoce závislá na teplotě. Dochází během ní k odštěpování monomerních jednotek od konce řetězce. Depolymerizací podléhají především polymery obsahující kvartérní uhlík. S klesající teplotou probíhá depolymerace snadněji. Při degradaci dochází k rozštěpení primárních i sekundárních vazeb v náhodném místě řetězce. Reakce nastává, pokud energie vnějšího působení je větší než energie vazeb v hlavním řetězci.



Obr. 5: Síťování butadien-styrenového kaučuku

2.5 Izoprenoidy

Polymery, jejichž molekuly jsou tvořeny dvěma nebo více izoprenovými jednotkami (Obr. 6), jsou nazývány izoprenoidy. Jednotčím znakem je uhlíková kostra molekul.



Obr. 6: Izoprenová jednotka

Izoprenoidy můžeme zjednodušeně rozdělit na dvě skupiny - na terpeny (jinak taky terpenoidy) a na steroidy. Do skupiny terpenů patří látky převážně rostlinného původu, tvořené celistvým počtem izoprenových jednotek. Ty mohou být spojeny třemi způsoby: hlava - hlava, pata - pata, hlava - pata. Jejich počet v molekule je kritériem pro jejich další rozdělení (viz. Tab. 1), přičemž přírodní kaučuk spadá do skupiny polyterpenů, které se vyznačují spojením hlava - pata.

Tab. 1: Rozdělení terpenů podle počtu izoprenových jednotek

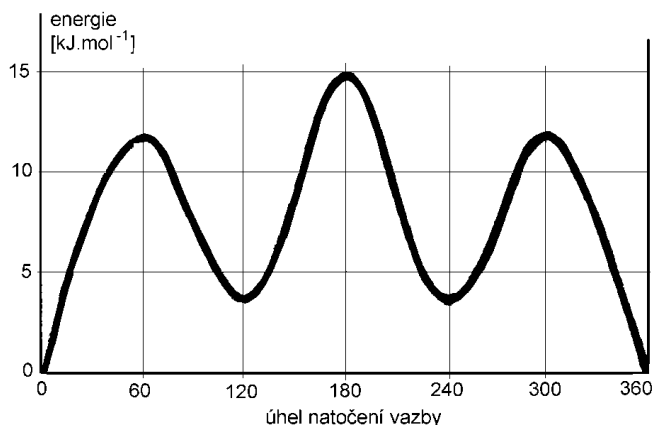
Název skupiny terpenů	Počet izoprenových jednotek	Počet atomů uhlíku v molekule
monoterpeny	2	10
seskviterpeny	3	15
diterpeny	4	20
triterpeny	6	30
tetraterpeny	8	40
polyterpeny	N	5n

Zdroj: [5]

2.6 Vlastnosti polymerů

Vlastnosti polymerních látek vychází, jako například u kovů a keramiky, ze struktury materiálu. Např. struktura řetězců má dopad na mechanické vlastnosti. Má-li výrobek dosahovat co nejlepších mechanických parametrů, je nutné řídit krystalizaci tak, aby bylo dosaženo nejen co nejvyššího stupně krystalinity, ale aby se současně získala jemnozrná struktura.

Vlastnosti makromolekulárních látek ovlivňuje řada faktorů. Mezi hlavní patří typ látky, velikost makromolekul a atomů vázaných na řetězec, jejich tvar, druh vazby či celková struktura polymeru. Svou roli hraje také energie a úhel natočení vazby (viz. Tab. 2), neboť pohyblivost polymerních řetězců souvisí s potenciální energií různých konformací, přičemž nejpravděpodobnější je tvar s nejmenší potenciální energií.



Zdroj: [8]

Obr. 7: Rozložení energie podle natočení vazby

Změna konformace polymerního řetězce je možná fyzikálním zásahem, např. ohřevem.

Tab. 2: Přehled poloh

Úhel natočení	Energie [kJ·mol ⁻¹]	Název polohy
0°	0	trans (zákrytová konformace)
60°	12	
120°	3,4	gauche pravá (vykloněná konformace)
180°	15	Cis
240°	3,4	gauche levá (vykloněná konformace)
300°	12	
360°	0	Trans

Zdroj: [8]

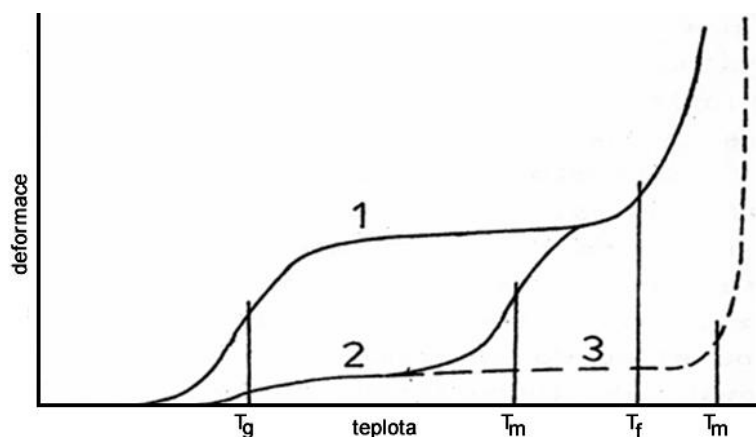
Síťováním ztrácejí polymery na rozpustnosti. V rozpouštědle se nerozpouštějí, ale pouze botnají. Ztrácejí termoplasticitu, zvyšuje se jejich odolnost vůči zvýšeným teplotám, zvyšuje se odolnost proti chemikáliím, zvyšuje se tvrdost. Čím hustěji je polymer sesíťován, tím hůře do něj pronikají nízkomolekulární látky. To znamená, že klesá jeho botnavost a navlhavost.

2.6.1 Fázové stavy

Fáze je oblast jednotného stavu látky. Fázový stav je fyzikální stav, ve kterém se látka za určitých podmínek nachází.[9] U nízkomolekulárních látek rozlišujeme tři

základní skupenství - pevné, kapalné a plynné. U vysokomolekulárních látek existují odpovídající ekvivalenty pouze u prvních dvou. V plynném stavu se polymery nevyskytují.

Lze definovat dva stavy polymerů - amorfní (neuspořádaný) a krystalický (uspořádaný). Dále se stavy specifikují na pevný (sklovitý), kaučukovitý (viskoelastický) nebo kapalný (plastický). Přechody mezi těmito stavy nejsou ostré, tak jak je tomu u nízkomolekulárních látek, ale tvoří je teplotní intervaly. Vzájemný vztah teploty a mechanických vlastností polymeru popisuje termomechanická křivka (viz. Obr. 8).



1 - amorfní polymer, 3 - vysoce krystalický polymer

Zdroj: [11]

Obr. 8: Termomechanická křivka polymerů

Teplota skelného přechodu T_g je hranicí oblasti sklovitého stavu, který je charakterem podobný kapalnému. Při této teplotě dochází k zastavení mikrobrownovského pohybu (boční řetězce molekul a molekulární segmenty jsou volně pohyblivé). Vyznačuje se omezenou schopností přeskupování molekul - přechlazená kapalina. Oblast u měkčeného polymeru je širší než u čistého polymeru. Kaučukovitá oblast se nachází mezi teplotou T_g a teplotou tání T_m . Molekuly se stávají pohyblivými jako celek, uplatňuje se tzv. makrobrownovský pohyb. Zde se deformace mění s teplotou velmi málo a je vratná. Polymer není tuhým látkou ani kapalinou. Nedochází k nevratnému toku, který charakterizuje plastický stav. Mezi teplotou T_m a teplotou toku T_f se nachází oblast krystalického stavu. A nad teplotou T_f je oblast plasticity, ve které dochází k viskóznímu toku. [5][9][10][12]

Například pro přírodní kaučuk je bod křehnutí -60°C , teplota skelného přechodu -70 až -75°C a maximální mechanické ztráty v rozsahu 1 - 5 Hz při -50°C . [5]

3 PRYŽ

Anglo-americký chemik Joseph Priestley objevil při pomáhání dceři s domácím úkolem pryž na gumování a nazval ji „rubber“ (kaučuk, pryž). Vedlo ho k tomu zjištění, že kaučukem lze vymazat písmena napsaná tužkou (grafitem) na papír. Výraz „rub“ pochází ze středověké angličtiny a znamená třít, utírat nebo otírat. Odtud tedy původ slova rubber („utírátko“).

Pryž je vulkanizovaný elastomer charakterizovaný chemickými, tzv. příčnými chemickými vazbami mezi polymerními řetězci, které tvoří uzly prostorové sítě. Množství síry určuje výslednou tvrdost pryže:[13]

- 1) Měkká - 5% síry → sesíťování mezi 5 - 10% izoprenových jednotek
- 2) Polotvrdá - 10 - 25% síry (semiebonit)
- 3) Tvrdá - 25 - 47% síry (pryž se 47% podílem se nazývá ebonit)

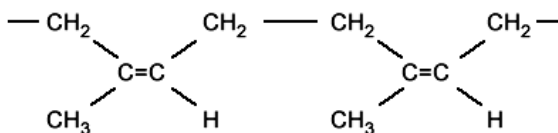
3.1 Přírodní kaučuk

Přírodní kaučuk se získává především ze stromu kaučukovníku *Hevea brasiliensis* z čeledi pryšcovitých. Je základní složkou mléčné šťávy (latexu) stromu, která obsahuje 30 - 40% koloidních částic kaučuku. Název kaučuk je odvozen z indiánského nářečí, ze slov „caa“ (strom) a „o-chu“ (plakat). Termín kaučuk se používá výhradně pro surový produkt bez jakýchkoliv přísad. Surový kaučuk je plastický a nepatrně elastický. Teplem měkne a stává se až lepivým. Mrazem naopak tuhne, až křehne.[14]

Přírodní kaučuk se z latexu nejčastěji získává srážením, např. pomocí kyseliny mravenčí nebo kyseliny octové. Vysrážený kaučuk se posléze propírá vodou a suší teplým vzduchem (bílá krepa) nebo kouřem (hnědá krepa neboli uzený kaučuk), aj.

Průměrný denní výtěžek latexu z jednoho stromu je 50 až 70 g, což je 18 až 25 g suchého kaučuku. Ročně to znamená zhruba 2 až 3 kg kaučuku z jednoho stromu.[14]

Po chemické stránce je přírodní kaučuk polymerem uhlovodíku izoprenu $[C_5H_8]_n$ (Obr. 9). Podstatou reakcí přírodního kaučuku s organickými i anorganickými látkami je dvojná vazba polyizoprenu, který se vyskytuje ve dvou formách. *Cis* (přírodní kaučuk), která je elastická, a *trans* (gutaperča), která je nepružná.



Zdroj: [14]

Obr. 9: Vzorec přírodního kaučuku (cis)

Složení latexu závisí na druhu stromu, jeho stáří nebo na ročním období. Z fyzikálního hlediska je latex koloidní suspenzi kaučuku ve vodním séru, které obsahuje organické látky jako proteiny, cukry, alkoholy, ad., a menšího množství minerálních látek. Stáním se jeho viskozita zvyšuje. Vlivem mechanických sil, např. mícháním, se obnovuje jeho původní viskozita. Přírodní kaučuk je rozpustný v organických rozpouštědlech, např. v benzínu, toluenu, atd. Naopak v alkoholu a v acetonu se nerozpouští.

Tab. 3: Fyzikální vlastnosti přírodního kaučuku

Hustota	0,91 - 0,93 $g \cdot cm^{-3}$
Plasticita Mooney 100°C/4	průměrně 80
Koeficient objemové roztažnosti	0,0062 K^{-1}
Index lomu n_D^{20}	1,52
Měrná tepelná vodivost	0,00032 $cal \cdot s^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$
Relativní permitivita (dielektrická konstanta)	2,37
Povrchový izolační odpor (rezistance)	$10^{14} \Omega$
Měrný izolační odpor (rezistivita)	$10^{14} - 10^{15} \Omega \cdot cm$
Elektrická pevnost	23 – 27 $k \cdot V \cdot mm^{-1}$
Měrné spalné teplo	10700 $kcal \cdot kg^{-1}$
Relativní molekulová hmotnost	300000 – 500000

Zdroj: [14]

3.2 Syntetické kaučuky

Po objevení procesu vulkanizace v polovině 19. století se začalo ve velké míře využívat syntetického kaučuku. Před druhou světovou válkou se začal emulzní polymerací vyrábět syntetický kaučuk, butadien-styrenový kopolymer, tzv. *Buna S* (Bu - butadien, Na - sodík, S - styren).

Syntetické kaučuky se dělí do dvou skupin podle použití. Na syntetické kaučuky pro všeobecné použití a na syntetické kaučuky speciální. První skupinu tvoří kaučuky vyvinuté jako náhrada za přírodní kaučuk. Nejsou kladeny žádné speciální požadavky na jejich vlastnosti. Patří sem butadien-styrenové kopolymery, izoprenové kaučuky a

etylén-propylenové kopolymery. Ve druhé skupině jsou kaučuky chloroprenové a z kopolymerů chloroprenu, kopolymery butadien-akrylonitrilové, polysulfidové, silikonové, polyuretanové, fluoruhlíkové a další.[14]

Podle mezinárodní normy ASTM D1418-61T má butadien-styrenový kaučuk označení SBR.

3.3 Vulkanizace

Proces vulkanizace je definován jako fyzikálně chemický děj, při kterém účinkem vulkanizačních činidel dochází ke strukturním změnám elastomeru.[13][14] Na základě změn vlastností během procesu se vulkanizace označuje jako vytvrzování. Výsledkem procesu je vulkanizát zvaný pryž.

Skutečný průběh vulkanizace lze brát jako vznik nové hmoty s odlišnými vlastnostmi. Přitom dochází díky vazebné energii ke spojování mikroskopických částic hmoty kaučuku. Fyzikální vlastnosti pryže jsou závislé na koncentraci a povaze příčných vazeb. Pevnost vazby je přímo úměrná její povaze a nepřímo úměrná pevnosti vulkanizátu.[13]

3.3.1 Vulkanizační systém se sírou

Vulkanizační systém je tvořen vulkanizačním činidlem (tzv. regulátor polymerizace, jenž umožňuje upravit relativní molekulovou hmotnost polymeru na požadovanou hodnotu), urychlovačem a aktivátory vulkanizace. Existuje několik typů systémů podle druhu vulkanizačního činidla. Nejvýznamnějším a nejrozšířenějším činidlem je síra urychlená organickým urychlovačem. Jako aktivátor se v tomto případě používá zinkové běloby a kyseliny stearové.

Podle tzv. teorie příčných vazeb, vznikají přidáním vulkanizačních činidel mezi makromolekulami kaučuku příčné vazby, tzv. sírné můstky, které tvoří prostorovou strukturu vulkanizátu. Na základě složení vulkanizačního činidla (v tomto případě je to síra, ale používají se i selen, telur, kysličníky kovů, aktivní pryskyřice, aj.) vznikají různé typy příčných vazeb. Jejich povaha má vzhledem k rozdílným vlastnostem jednotlivých typů vazeb odlišný vliv na fyzikální vlastnosti. Polysulfidická ($C-S_4-C$), která vzniká právě při vulkanizaci s využitím sírového vulkanizačního systému, je nejslabší. Nejpevnější je uhlíková vazba ($C-C$).[13]

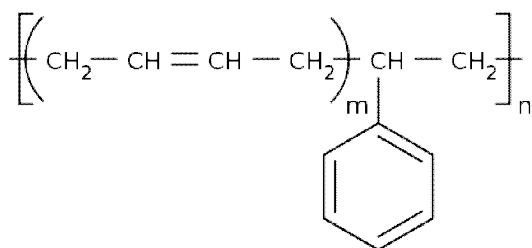
Vulkanizací se obvykle zásadně zlepší vlastnosti kaučuků, např. pevnost v tahu, vratnost deformace, strukturní pevnost (odolnost proti dalšímu trhání), odolnost při oděru, rozpustnost, ad. Naopak tažnost se procesem sníží.

3.3.2 Rychlost vulkanizace

Doba vulkanizace ovlivňuje vlastnosti pryže. Čím déle vulkanizace probíhá, tím více můstků vzniká, a tím je výsledná pryž tvrdší. Vulkanizací se obvykle zásadně zlepší vlastnosti kaučuků, např. pevnost v tahu, vratnost deformace, strukturní pevnost (odolnost proti dalšímu trhání), odolnost při oděru, rozpustnost, ad. Naopak tažnost se sníží.

3.4 Butadien-styrenová pryž

V roce 1929 vyvinuli němečtí vědci kopolymerizací nenasycených monomerů styrenu a butadienu syntetický elastomer, který se označuje jako butadien-styrenový kaučuk.



Zdroj: [14]

Obr. 10: Chemický vzorec butadien-styrenového kaučuku

Ke kopolymeracím s butadienem se používá hlavně styren (typická výroba butadien-styrenových kaučuků v závodě v Kralupech) nebo akrylonitril. Meziproduktem při výrobě syntetických kaučuků jsou syntetické latexy. Butadien-styrenový latex je ve srovnání s přírodním levnější, odolnější proti stárnutí a účinkům kaučukových jedů (Cu, Mn), a má větší stabilitu.

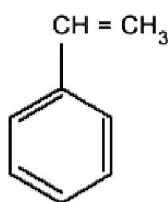
SBR má podobné vlastnosti jako přírodní kaučuk. Ve srovnání má lepší odolnost proti poškrábání a odolává lépe vyšším teplotám. Na druhou stranu má nižší pružnost a pevnost v tahu, a horší odolnost proti únavě. Výborné fyzikální vlastnosti má především vysokomolekulární SBR. Aby se tyto zachovaly a s nimi i dobrá zpracovatelnost, upravují se kaučuky tzv. nastavováním. To následuje ihned po polymerizaci v latexu a

spočívá v přidání změkčovadla - minerálního oleje (např. parafinského, naftenického nebo aromatického).

Využití SBR je velmi široké. Např. v automobilovém průmyslu k výrobě pneumatik, při lisování technické pryže, pásů, hadic a řemenů; v obuvnickém průmyslu atd.

3.4.1 Styren

Styren, označovaný taky jako fenylethylen, ethenylbenzen, vinylbenzen nebo styrol, je bezbarvá olejovitá kapalina s nasládlým zápachem. V přírodě se volně nevyskytuje. Substituční vzorec je ($C_6H_5 - CH = CH_2$).



Obr. 11: Struktura molekuly styrenu

Patří mezi těkavé organické látky. Je hořlavý, špatně se rozpouští ve vodě, ale je dobře rozpustný v organických rozpouštědlech jako jsou alkoholy, ethery, aceton nebo sirouhlík.

Tab. 4: Fyzikální a chemické vlastnosti styrenu při 20°C

Vzorec	C_8H_8
M_r	104,15
Hustota	$906 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Bod tání / tuhnutí ²	$-30,5^\circ\text{C}$
Bod varu ³	$145,2^\circ\text{C}$
Bod vzplanutí	$31,5^\circ\text{C}$
Teplota vznícení	$>450^\circ\text{C}$
Tenze par	0,670 kPa
Rozpustnost ve vodě	$0,3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
Viskozita	$0,781 \text{ m} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$

Zdroj: [8]

Styren je jednou z nejdůležitějších průmyslových surovin. Je používán při výrobě polystyrenových plastů, kopolymerních termoplastických hmot, butadien-styrenových kaučuků a latexů, a různých syntetických pryskyřic a laků. Výroba

² Bod tuhnutí na vzduchu za normálního tlaku.

³ Bod varu při 760 mm Hg.

s použitím styrenu probíhá, vzhledem k jeho vlastnostem, v uzavřeném systému za zvýšených bezpečnostních podmínek.

Pro člověka je styren mírně až středně toxický. Jeho nejvýznamnějším biologickým efektem je jeho genotoxicita. Proto byl Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny zařazen do kategorie 2B jako možný genotoxický a karcinogenní rizikový faktor pro člověka.[15] V Tab. 5 jsou uvedeny koncentrace styrenu ve vzduchu a projevy jeho působení na člověka.

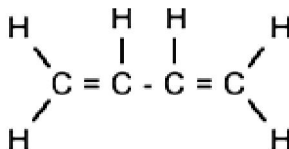
Tab. 5: Styren při inhalaci

400 mg·m ⁻³	snesitelná koncentrace
nad 1600 mg·m ⁻³	projevuje se dráždivý účinek
nad 2400 mg·m ⁻³	narkotizační účinek
nad 5600 mg·m ⁻³	nesnesitelná koncentrace

Zdroj: [8]

3.4.2 Butadien

Hovoří-li se o butadienu, má se ve většině případů na mysli 1,3-butadien. (Existuje ještě 1,2-butadien, ale ten nemá průmyslový význam.) Jedná se o průmyslovou chemikálii používanou jako výchozí nízkomolekulární surovinu při výrobě polymerů. Alternativními názvy butadienu jsou např. biethylen, divinyl nebo vinyletylen. Substituční vzorec 1,3-butadienu je $H_2C = CH - CH = CH_2$.



Obr. 12: Strukturní řetězec 1,3-butadienu

Za normálních podmínek jde o bezbarvý plyn s charakteristickým zápachem. Při 20°C se 1,3-butadien vyskytuje ve formě zkapalněného plynu. Kapalina má čirou barvu, je mírně aromatická a extrémně hořlavá. Další vlastnosti jsou uvedeny v Tab. 6.

Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC) zařadila butadien na seznam karcinogenních látek. Při zahřátí a působení kyslíku vzniká nebezpečí polymerace, která má explozivní charakter. Látka má narkotické účinky.

Tab. 6: Fyzikální a chemické vlastnosti butadienu při 20°C

Vzorec	C_4H_6
M_r	54,09 g·mol ⁻¹
Hustota kapaliny	621 kg·m ⁻³
Bod tání / tuhnutí	-108,7°C
Bod varu	-4,7°C
Bod vzplanutí	-85°C
Teplota vznícení	430°C
Tenze par	250 kPa

Zdroj: [16]

4 STÁRNUTÍ

4.1 Degradace

Vlastnosti polymerních materiálů se s časem neustále mění. Některé změny probíhají spontánně, jiné jsou vyvolány vnějšími vlivy. Tyto nevratné časově závislé změny vlastností bývají označovány jako stárnutí (pojem stárnutí zdůrazňuje časovou závislost procesu, přičemž nemusí nutně docházet ke zhoršování vlastností), degradace (v úzkém slova smyslu označuje změny struktury a vlastností polymerů způsobené rozkladnými reakcemi polymerů), odbourávání (odbourávání nízkomolekulárních látek z makromolekuly), znehodnocování (zhoršování užitných vlastností působením chemických činidel), koroze, porušování, atd. Pro jednotnost je doporučeno používat termín degradace.[17][18]

Polymery jsou vystaveny dvěma degradačním etapám. První je krátká a intenzivní. Probíhá ve zpracovatelském stroji, kdy je materiál vystavený současně vysoké teplotě i mechanickému smykovému namáhání. Důsledkem toho může být odbourávání makromolekulárního řetězce nebo štěpení řetězců provázené snižováním molární hmotnosti. U některých druhů polymerů může naopak docházet k procesu sesíťování. Zpracování polymerní taveniny tedy podstatně ovlivňuje dlouhodobou stabilitu materiálu v pevném stavu.

Druhá etapa probíhá v pevném stavu a ve většině případů je dlouhodobá. K vnitřním vlivům patří termodynamická nerovnováha, k těm vnějším pak počítáme například vliv teploty, ionizujícího záření, kyslíku, ozónu, vlhkosti, prachu, mechanické síly nebo mikroorganismů.[17]

Projevy výše zmíněného chování lze sledovat chemickými a fyzikálními metodami.[19][21]

4.2 Tepelné stárnutí

Míru odolnosti pryže proti tepelné a termo-oxidační degradaci určuje typ použitého kaučuku, složení směsi a stupeň vulkanizace. Bez přístupu kyslíku snáší většina pryží teploty okolo 200°C až 250°C. Ovšem na vzduchu dochází k degradaci pryže již při podstatně nižších teplotách. Pro butadien-styrenový kaučuk je při teplotním stárnutí mezní teplota použitelnosti 80°C.[14][12]

4.2.1 Thermo-oxidace

Zásadní vliv při procesu atmosférického stárnutí plastů a pryží má kyslík.[21] Jeho vliv se projeví především při působení slunečního záření. Značná destrukce je způsobená byť jen mírnou oxidací polymeru. V praxi je důležité si uvědomit, že negativní vliv kyslíku zůstává po určitou dobu „skryt“ a projeví se až při používání. Mluvíme-li o působení kyslíku při atmosférickém stárnutí, máme na mysli teploty zhruba do 100°C.

Mechanismus termo-oxidace je ovlivněn především složením elastomeru. V počátku termo-oxidace se některé mechanické vlastnosti zlepšují. Dochází například k dodatečnému vzniku dalších příčných vazeb. Ovšem posléze dochází ke křehnutí a následné ztrátě kaučukovitého charakteru pryže. Zhoršuje se například pevnost a dynamické vlastnosti. Chemická odolnost pryží z butadien-styrenového kaučuku se neliší od těch z přírodního kaučuku, které bez větších problémů odolávají působení vody, kyselin i zásad.[14][13]

Polymery s dvojnou vazbou jsou nejméně odolné proti oxidaci. Se stoupajícím počtem dvojných vazeb vzrůstá i schopnost polymerů reagovat s kyslíkem. Tuto vlastnost lze omezit přidáním antioxidantů. Naopak ionty kovů, především těžkých kovů, působí jako katalyzátor.

4.2.2 Laboratorní pec LE11/15

Tepelné zatížení je simulováno v Laboratorní peci firmy LAC. Jde o pec s keramickou vložkou a topnými tělesy v trubicích z křemenného skla. Je ovládána pomocí programovatelného PID regulátoru HT60B umístěného na přední straně pece.



Zdroj: www.lac.cz

Obr. 13: Laboratorní pec LE 11/15

Rozmístěním topných těles garantuje výrobce rovnoměrné rozložení teploty uvnitř pece. Proudění vzduchu se ovládá šoupátkem ve dveřích a ucpávkou komínu v zadní straně pece.

Tab. 7: Technické parametry Laboratorní pece LE11/15

Tmax [°C]	1100
Objem [l]	14,4
Vnější rozměry (v x h x d) [mm]	550 x 370 x 565
Vnitřní rozměry (v x h x d) [mm]	250 x 170 x 340
Příkon [kW]	3
Hmotnost [kg]	30
Napětí [V]	230

Zdroj: www.lac.cz

Při teplotním zatížení je kladen důraz na konstantní teplotu. Aby se předešlo nežádoucímu překmitu teploty při zapnutí pece, je možné nastavit tzv. rampovou funkci. Ta spočívá v lineárním nárůstu teploty až na požadovanou hodnotu. Rychlost si zvolí uživatel sám nastavením počtu stupňů ohřátí za minutu.

5 MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ

Mechanické vlastnosti polymerů zjišťujeme pomocí deformačních zkoušek, při nichž vyhodnocujeme vzájemný vztah čtyř proměnných veličin: napětí σ , relativní deformace ε , teploty T a času t . [5]

5.1 Reologie

Reologie je definována jako materiálová věda, která zkoumá vztah mezi napětím a deformací v látkách nejrůznějšího charakteru, přičemž nevytváří ostrou hranici mezi látkami převážně pevnými a převážně kapalnými. Pro charakterizaci látek vytváří modely složené z elastických, viskózních a plastických členů. [22]

Jedním z důležitých reologických principů je ekvivalence času a teploty, na kterém je založena prognostiky vlastností polymerních materiálů. Experimenty při vyšší teplotě nahrazují dlouhodobé zkoušky a umožňují předpovědět pevnost a tuhost výrobků.

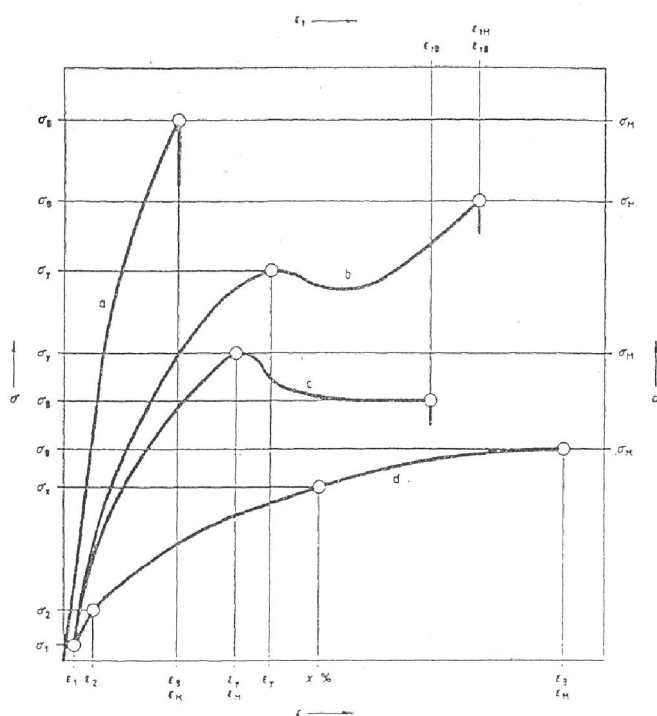
5.2 Deformace

5.2.1 Tahový diagram

Pomocí pracovních křivek znázorňujících závislost napětí na deformaci sledujeme deformační chování vzorků stejného průřezu vystavených jednosměrné deformaci ve směru vzorku měnící se konstantní rychlostí. [23]

Deformační chování popisuje tahová křivka vyjadřující závislost napětí na deformaci. Elastomery se vyznačují velkou deformací už při malém zatížení. Řádově ve stovkách procent. A po uvolnění se téměř okamžitě vrací do původního stavu.

V případě polymerů existují čtyři základní typy tahového diagramu. (Obr. 14) Jeho průběh je silně závislý na teplotě a rychlosti zatěžování. Bude-li pevnost materiálu brána jako maximální dosažené napětí, pak pro některé plasty s velkou mezí kluzu to může být mez kluzu (napětí při přetržení je nižší než mez kluzu). Pro jiné, kdy je napětí při přetržení vyšší než mez kluzu, je potřeba brát za pevnost tuto hodnotu.



a - křehké m., b - houževnaté m. s napětím na mezi kluzu σ_y nižším než napětí při přetržení σ_B , c - houževnaté m. s napětím na mezi kluzu σ_y vyšším než napětí při přetržení σ_B , d - houževnaté materiály bez meze kluzu

Zdroj: ČSN EN ISO 527-1

Obr. 14: Charakteristické křivky napětí - deformace pro polymerní materiály

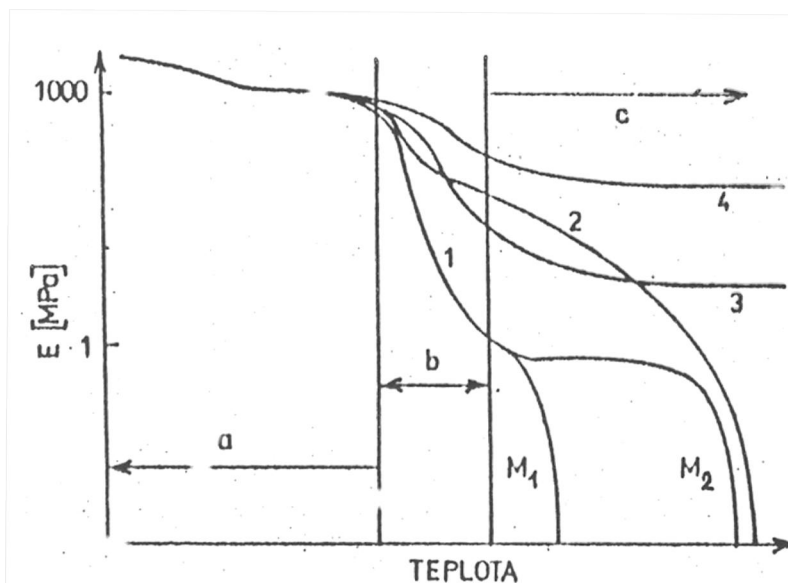
5.2.2 Teplotní závislost modulu pružnosti

S rostoucí teplotou a časem viskoelastická složka narůstá. Proto je modul pružnosti definován jako

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon(t, T)}. \quad (2)$$

Teplotní závislost modulu pružnosti je také výrazně ovlivněna molekulovou hmotností polymeru a stupněm sesíťení a krystalizace.

U amorfních termoplastických polymerů dochází s růstem teploty k oslabení mezimolekulárních van der Waalsových sil. Následkem toho se snižuje modul pružnosti. Teplotní oblast, ve které se jev odehrává, se nazývá skelná, a polymer je v tzv. sklovitém stavu.[12] V něm je pohyblivost řetězců značně omezená. Dalším zvyšováním teploty klesá modul pružnosti asi o čtyři řády a dochází k přechodu ze sklovitého do kaučukovitého stavu. Typickým znakem chování polymerů v kaučukovitém stavu je možnost vyvození velkých deformací působením malých sil, přičemž velkou část celkové deformace tvoří deformace vratná.



1 - lineárního amorfního polymeru, 2 - lineárního krystalického polymeru, 3 - sesíťovaného polymeru s nízkou hustotou sítě, 4 - sesíťovaného polymeru s vysokou hustotou sítě; a - skelná, b - přechodová, c - kaučuková oblast

Zdroj: [5]

Obr. 15: Závislost modulu pružnosti na teplotě

Semikrystalické polymery obsahují jak amorfni tak krystalickou fázi. Krystalové útvary vyztužují kaučukovité amorfni oblasti, čímž se ve srovnání s amorfniimi polymery podstatně snižuje pokles modulu pružnosti. Na základě toho lze použít semikrystalické polymery jako konstrukční materiály i nad teplotou skelného přechodu.

Hodnota modulu pružnosti sesíťených polymerů závisí na stupni sesíťení a chemické struktuře síťujícího činidla. Vytvrzený reaktoplast nelze zvyšováním teploty nad T_g převést do stavu viskózního toku. Modul pružnosti je přibližně konstantní až do teploty, kdy v důsledku porušení kovalentních vazeb začne docházet k degradačním procesům.

Obecně lze tedy říci, že ve skelné oblasti je modul pružnosti vysoký a na teplotě málo závislý. V přechodové oblasti dochází k jeho výraznému poklesu, a v kaučukovité oblasti je hodnota modulu nízká.

5.3 Relaxace

Deformaci pryže se rozumí změna tvaru pryžového tělesa na základě působení vnějšího mechanického zatížení.[23] Pružná deformace je časově nezávislou složkou celkové deformace, zatímco trvalá, nebo taky nepružná, deformace je složkou časově závislou.

Relaxace je definována jako časově závislé uvolňování napětí zatíženého tělesa při stále deformaci. Jde tedy o deformační zkoušku, při níž je v čase $t = 0$ vzorek deformován na určitou konstantní deformaci. Toto je maximální deformační napětí, které potom pozvolna klesá.[22]

5.3.1 TIRA Test 28100

Stroj TIRAtest 28100 je univerzální zkušební dvousloupové trhací zařízení umožňující maximální zatížení až 1000 kN. Vzorky se upínají do samosvorných čelistí.



Zdroj: www.tempos.cz

Obr. 16: TIRA

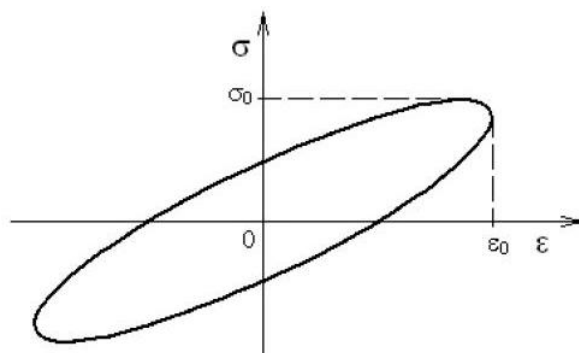
Ovládání je zajištěno jak manuálně pomocí ovládacího panelu umístěného na konstrukci přístroje, tak softwarově. V aplikaci dodané výrobcem lze definovat jednotlivé kroky měření, v našem případě výchylka a rychlost pohybu čelistí.

5.4 Dynamická mechanická analýza

Existuje několik metod termické analýzy. Při nich se zjišťují fyzikální a chemické vlastnosti látek při řízeném teplotním programu, a to jako funkce teploty nebo času. Jednou z nich, a zároveň v této práci použitou metodou, je dynamická mechanická analýza (DMA).[25]

5.4.1 Viskoelastické materiály

Většina reálných látek je při namáhání charakterizována jak viskózním, tak elastickým chováním. Část vložené mechanické energie při harmonickém namáhání se využije při odlehčení materiálu a část energie nevratně disipuje.



Zdroj: [24]

Obr. 17: Časová závislost mezi napětím a poměrnou deformací při harmonickém namáhání

Plocha hysterezní křivky (Obr. 17) je úměrná množství mechanické energie přeměněné na tepelnou během jednoho cyklu harmonického zatěžování. Norma[24] definuje mechanickou hysterezní smyčku jako uzavřenou křivku zobrazující vztah okamžitých hodnot napětí a deformace materiálu v průběhu cyklické deformace. Smyčky mohou být situovány kolem počátku souřadnic, ale častěji bývají posunuty na různé úrovně deformace nebo napětí.

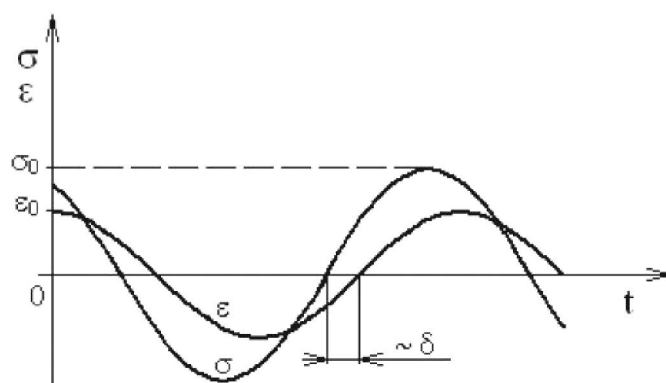
Je-li experimentální vzorek zatěžován řízenou deformací

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t), \quad (3)$$

pak napětí a poměrná deformace jsou fázově posunuty o hodnotu ležící v intervalu $(0, \frac{\pi}{2})$, přičemž napětí předbíhá deformaci. (Obr. 18) Pro napětí platí vztah

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta), \quad (4)$$

kde δ je výše zmíněný fázový posun (neboli ztrátový úhel).



Zdroj: [24]

Obr. 18: Časová závislost napětí a poměrné deformace při harmonickém namáhání

Rovnici (4) lze zjednodušit na tvar

$$\sigma = E' \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega t) + E'' \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right), \quad (5)$$

kde E' je reálná složka komplexního modulu pružnosti v tahu, která charakterizuje pevnostní vlastnosti materiálu.

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \delta \quad (6)$$

E'' je imaginární složka komplexního modulu pružnosti v tahu, která vyjadřuje tlumící vlastnosti materiálu.

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \delta \quad (7)$$

Komplexní Youngův modul pružnosti se dá tedy zapsat ve tvaru

$$E^* = E' + i \cdot E'' \quad (8)$$

Činitel vnitřního tlumení η (neboli tangens ztrátového úhlu) je poměr imaginární složky k reálné složce komplexního modulu.

$$\eta = \frac{E''}{E'} = \tan \delta \quad (9)$$

Tato bezrozměrná veličina popisuje materiál z hlediska schopnosti tlumit mechanické vibrace. Při nižších hodnotách fázového posunu ($\delta \rightarrow 0$) převažují elastické vlastnosti, zatímco při vyšších ($\delta \rightarrow \frac{\pi}{2}$) převažují tlumící vlastnosti.

Je známo, že dynamické moduly závisí na velikosti střední výchylky, na velikosti amplitudy, na frekvenci, na teplotě, a na řadě dalších faktorů. V experimentu je zvolena konstantní střední výchylka a teplota prostředí. Rozsah amplitud a frekvencí je blíže popsán v kapitole 6.5.

5.4.2 Metoda DMA

Dynamické zkoušky umožňují komplexnější studium viskoelastických vlastností polymeru. Na vzorek působí periodicky proměnné tahové nebo tlakové napětí, nebo je vzorek periodicky deformován (frekvence 10^{-2} až 10^3 Hz). Při vysokých frekvencích se materiál jeví jako dokonale elastická látka, naopak při nízkých frekvencích se uplatňují více viskoelastické vlastnosti.[6]

5.4.3 ElectroPuls E3000

Zařízení ElectroPuls E3000 je určeno jak pro statické tak dynamické zkoušky. Přístroj je chopen pracovat s frekvencemi až 100 Hz, při dynamickém zatížení využívá

maximální sílu v rozsahu ± 3000 N. Při dlouhodobých statických zatíženích pak v rozsahu ± 2100 N.



Zdroj: www.instron.com

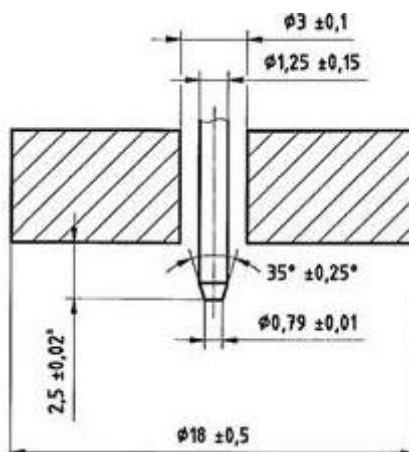
Obr. 19: Stanice INSTRON ElectroPuls E3000

Pro uchycení vzorku jsou výrobcem nabízeny různé typy čelistí. V tomto případě jsou použity čelisti typu Wedge Grips.

5.5 Tvrdost Shore

Tvrdost je mechanická vlastnost materiálu. Zjišťuje se nedestruktivními mechanickými metodami. Metoda tvrdosti Shore A, použitá pro účely této práce, patří do skupiny tzv. dynamicko-elastických metod měření tvrdosti. Jedna z definic charakterizuje tvrdost jako odpor materiálu proti vnikání cizího tělesa. Hodnoty tvrdosti jsou uváděny bezrozměrně, resp. s udáním způsobu měření nebo stupnice.

K měření tvrdosti Shore A jsou používány tvrdoměry založené na principu zatěžování pružiny. Tvrdost je pak nepřímo úměrná vniknutí zkušebního hrotu do materiálu. Hrotem je tyčinka z kalené oceli o průměru $1,25 \text{ mm} \pm 0,15 \text{ mm}$. (Obr. 20) Pro případy, kdy tvrdost překračuje 90 jednotek stupnice tvrdosti Shore A, se používá měření tvrdosti Shore D.



Zdroj:[26]

Obr. 20: Schéma hrotu tvrdoměru typu A

Tvrdomost pryže je tedy celková odezva na použité vtlačování. Naměřená hodnota závisí na modulu pružnosti a na viskoelastických vlastnostech materiálu, na tvaru zkušebního hrotu, velikosti aplikované síly a době jejího působení.

Minimální tloušťka vzorku pro stanovení tvrdosti pomocí tvrdoměru typu A je 6 mm. Měření by mělo být provedeno v místě minimálně 12 mm od kteréhokoliv okraje vzorku. Místa zkoušení by měla být od sebe vzdálené minimálně 5 mm. Povrch vzorku musí být hladký a s minimálním zakřivením 6 mm. Pokud je tloušťka vzorků menší než udává norma, lze jej složit z více vrstev.[26][27] V tom případě nemusí naměřená hodnota souhlasit s hodnotou, naměřenou na celistvém vzorku, a to z důvodů nedokonalého propojení ploch. Doba měření v daném místě je 2 sekundy a získána hodnota je maximální tvrdost.

5.5.1 Tvrdoměr HT-6510 Shore A

K měření tvrdosti je použito digitálního tvrdoměru HT-6510 Shore A od společnosti Proinextruments. Tvrdoměr je určen k měření tvrdosti pryže a látek jako neopren, silikon a vinyl. Lze ho použít i pro měkké plasty či kůži.



Zdroj: www.proinex.cz

Obr. 21: Digitální tvrdoměr HT-6510A Shore A

Přístroj odpovídá standardům DIN 53505, ISO 868, ISO 7619, ASTM D, 2240, JIS K 7215. Rozsah měření na stupnici tvrdosti Shore je 0-100HA.

5.6 Tribologie

Tribologie je vědní obor zabývající se chováním dotýkajících se povrchů ve vzájemném pohybu nebo při pokusu o něj.[28] Měření drsnosti povrchu je jedním ze základních způsobů hodnocení kvality povrchu. První změny vlastností vlivem stárnutí se projevují na povrchových vrstvách vzorku. Souvislost s koeficientem tření je tedy zřejmá.[29]

5.6.1 Tření tuhých těles

Jedna z nejznámějších obecných definic tření říká: tření je odpor proti relativnímu pohybu mezi dvěma k sobě přitlačovanými tělesy v oblasti dotyku jejich povrchů v tangenciálním směru. Tato definice platí pro vnější tření a nepostihuje celkem přesně vnitřní tření. Z toho důvodu se tření dá definovat jako ztráta mechanické energie v průběhu, na začátku nebo při ukončení relativního pohybu navzájem se dotýkajících materiálových oblastí.

Suché tření je tření, ke kterému dochází, pokud jsou materiály v tuhém stavu. Má dva aspekty: deformační, kdy se více uplatňuje mechanika, a adhezní, kdy se uplatňuje chemie. Na obojí mají vliv vlastnosti povrchů, jako jejich velikost, tepelné vlastnosti, mechanické vlastnosti, chemické složení, nečistoty na povrchu, atd. [28]

5.6.2 Tribometr Ball-On-Disk

Ke zjištění hodnot koeficientu tření je použit tribometr, tzv. Ball-On-Disk. U tohoto typu je kontakt se vzorkem připevněným na otočné podložce zajištěn ocelovou kuličkou z ušlechtilé konstrukční oceli (ČSN 14 109) tvrdosti HV10 = 600 umístěné na rameni se závažím. Výstupní parametry zaznamenává snímač značky Kistler 9317B.



Zdroj:[30]

Obr. 22: Tribometr Ball-On-Disk

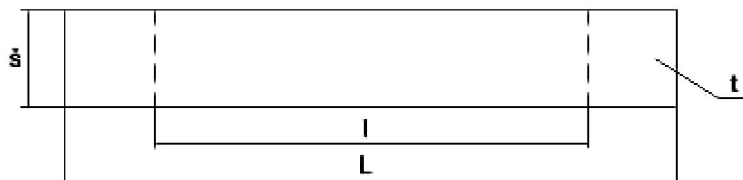
6 MĚŘENÍ A VÝSLEDKY

K zaznamenání experimentů je použito ovládacích softwarů výrobců jednotlivých měřících zařízení. Data jsou ukládána do datových souborů. Vzhledem k různorodosti formátů je ke každému měření vytvořen v MATLABu program k převedení dat do jednotného formátu, k následnému zpracování dat zvolenou metodou, a ke grafickému vyjádření výsledků měření.

6.1 Vzorky

Testovaným materiálem je butadien-styrenová pryž s označením 65-74 SA 4287 dodaná společností HOSTR v.o.s. Jde o pryž bez vložky určenou k výrobě těsnění. Tloušťka desky pro výrobu vzorků je 2 mm. Tato tloušťka odpovídá preferovaným rozměrům zkušebních těles podle české technické normy ČSN ISO 23529. [31]

Na základě normy [32][33] byly pro tahové zkoušky, dynamické mechanické zatěžování, relaxaci a měření tvrdosti vyrobeny páskové zkušební vzorky. (Obr. 23) Šířka vzorku je 25 mm a délka 160 mm. Vzdálenost čelistí při uchycení vzorku ve stroji je 100 mm.



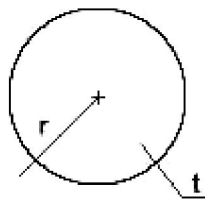
š – šířka vzorku, l – vzdálenost čelistí, L – celková délka vzorku, t – tloušťka vzorku

Obr. 23: Schéma páskového vzorku



Obr. 24: Páskové vzorky

Materiál vzorků pro měření koeficientu tření je stejným typem pryže tloušťky 4 mm. Kruhový tvar vzorku má průměru 60 mm.



r – poloměr, t – tloušťka vzorku

Obr. 25: Schéma kruhového vzorku

Po dobu všech měření je v laboratoři katedry Mechaniky, pružnosti a pevnosti udržována konstantní teplota 20°C a vlhkost vzduchu 50%. [35]

6.2 Tepelné stárnutí

Metoda zkoušení odolnosti pryže proti urychlenému tepelnému stárnutí ve vzduchu je dána československou státní normou ČSN 62 1522. Současně je přihlédnuto i k české technické normě ČSN ISO 23529.

Konstantní teplota je s ohledem na normu [31] nastavena na 100°C. Vzhledem k velkému počtu jsou vzorky v peci rozloženy rovnoměrně na rošt, jehož jednotlivá patra jsou ve výšce 50 mm a 100 mm od šamotové podložky. (Obr. 26) Vzorky se nepřekrývají, čímž je zajištěno rovnoměrné stárnutí po celém povrchu vzorku. Intervaly stárnutí jsou 24, 72 a 168 hodin, a dále násobky 168 hodin. [31]



Obr. 26: Rošt

Při vytahování vzorků z pece klesne teplota na čidle na hodnotu kolem 95°C. Při následném návratu teploty na požadovanou hodnotu dojde k překmitu na 113°C. Po době cca 15 minut [31] se teplota uvnitř pece opět ustálí na původní konstantní hodnotě

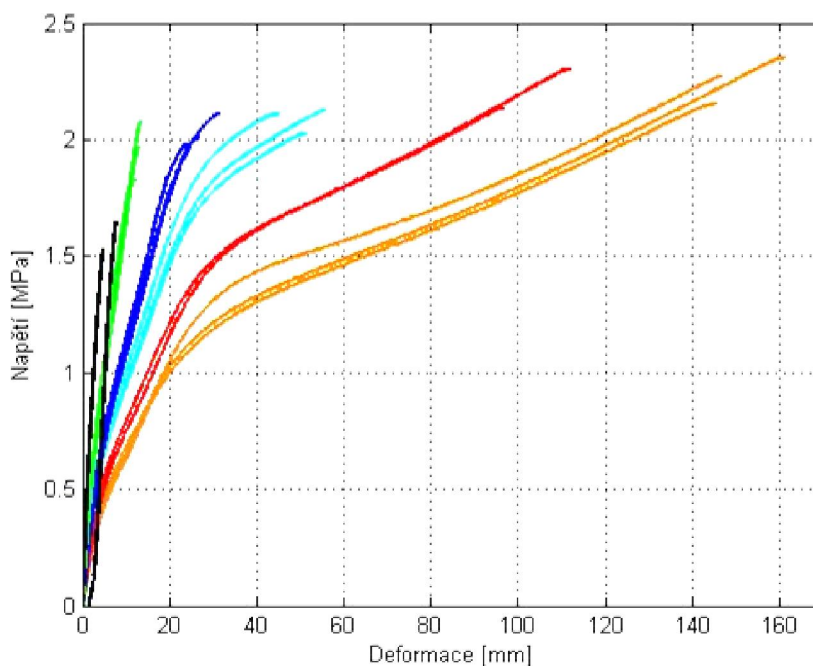
100°C. Je potřeba si uvědomit, že k čím menšímu teplotnímu výkyvu dojde, tím lépe. Velké odchylky od nastavené teploty, byť na dobu relativně krátkou vzhledem k celkové době stárnutí, mohou negativně ovlivnit výsledky měření.

6.3 Tahová zkouška

Zkouška je provedena na trhacím stroji typu ZWICK za asistence specialistů na elastomerní materiály v laboratoři nekovových materiálů společnosti ŠKODA AUTO, a.s. Tahová zkouška je vykonána za podmínek stanovených mezinárodní normou ISO 37, resp. českou technickou normou ČSN ISO 37. Dále je postupováno podle doporučení uvedených v českých normách ČSN EN ISO 527-1 a ČSN EN ISO 527-3. Dodržením normativních doporučení je zaručena srovnatelnost dat s jinými experimenty. V případě podmínek odlišných od těch normou doporučených, jsou tyto podmínky zaznamenány.

Z podmínek zkoušky je potřeba uvést především rychlost deformace. V tomto případě je po konzultacích s laboranty a s ohledem na normu [36] stanovena na 200 mm/min. Důležitý je i způsob uchycení vzorků. Zvláště u vzorků tepelně nezatížených dochází často k vyklouznutí vzorku z čelisti. Proto je k upnutí použito pneumatických čelistí s pryžovým povrchem. Tím je zaručeno dobré uchycení vzorku, i zamezeno eventuálnímu porušení vzorku hranou ocelové čelisti. Tlak v čelistech však musí být u déle stárnutých vzorků snížen. Jinak hrozí rozdrčení zkřehlého materiálu.

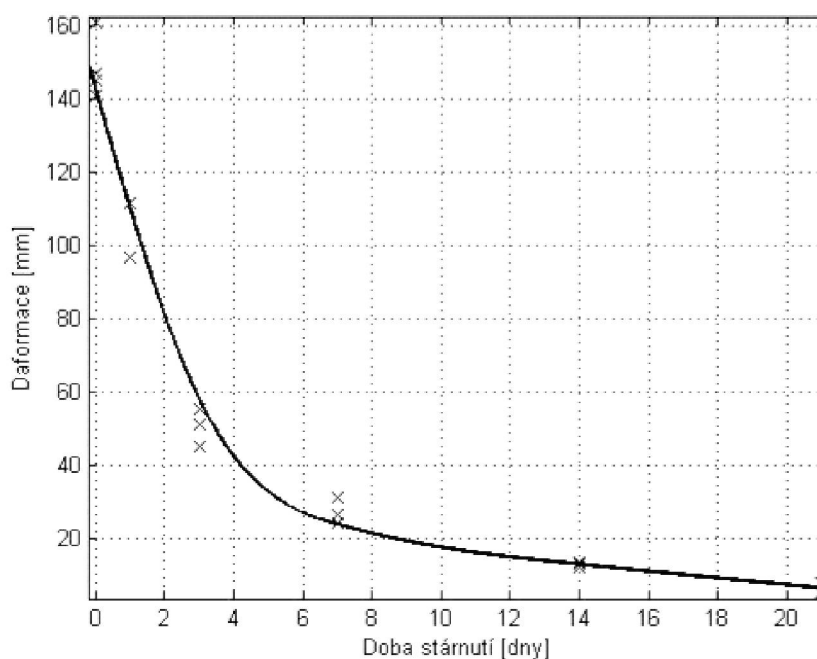
Hodnoty uložené do souborů formátu .tra jsou načteny v Matlabu. Je vytvořen program pro grafické zobrazení závislosti napětí na deformaci (Graf 1). Pro vyjádření závislosti deformací při přetržení na době stárnutí (Graf 2) bylo použito funkce smoothing spline. Vliv stárnutí na napětí při přetržení (Graf 3) popisuje polynomiální křivka druhého stupně.



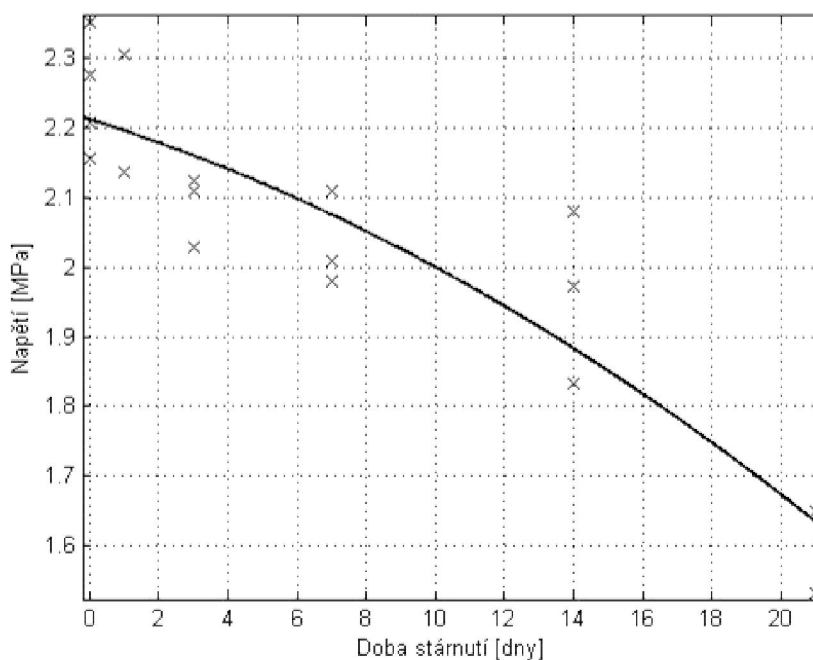
oranžová - nestárnuté, červená - 1 den, sv. modrá - 3 dny, modrá - 7 dnů, zelená - 14 dnů, černá - 21 dnů.

Graf 1: Tahová zkouška - závislost napětí na deformaci

Tepelně nezatížené vzorky dosáhly protažení až o 161% původní délky, vzorky po 21 dnech stárnutí se protáhly jen o 13,5% původní délky. Rozdíl protažení tepelně nezatížených vzorků a vzorků zatížených 21 dní je tedy 147,5%.



Graf 2: Závislost deformace na době stárnutí



Graf 3: Závislost napětí na době stárnutí

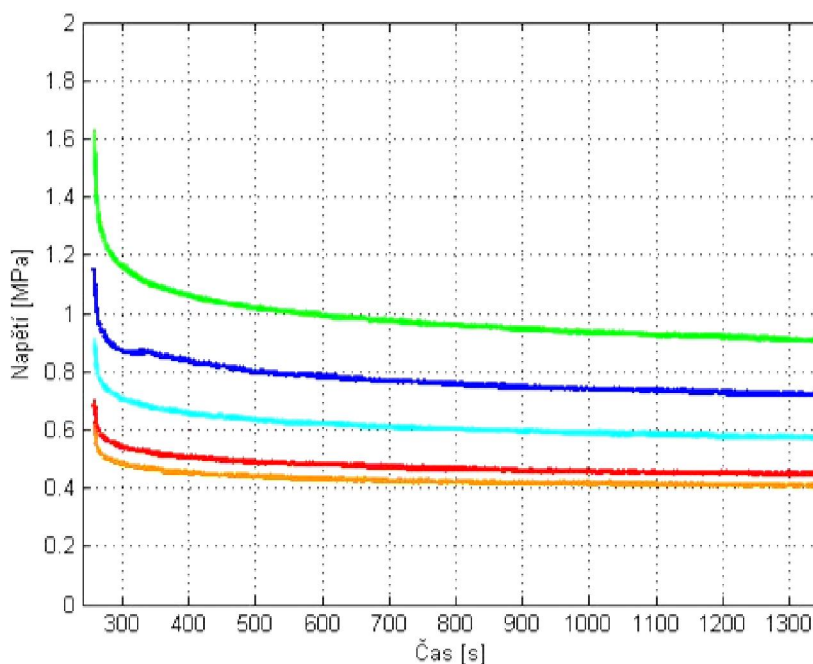
Rozdíl poklesu napětí při přetržení u těchto vzorků je v porovnání s poklesem protažení při přetržení pouze 11,8%.

Závěry: S rostoucím počtem dnů tepelného stárnutí materiál tvrdne a stává se křehkým. K největšímu poklesu hodnot deformace při přetržení dochází během prvních sedmi dnů stárnutí. Další změny jsou již pozvolné. Hodnoty napětí při přetržení klesají během prvních 10 dnů pomaleji. Míra poklesu hodnot deformace při přetržení je výrazně vyšší, než u napětí při přetržení.

6.4 Relaxace

Průběh zkoušky je rozdělen do dvou fází. V první je vzorek tzv. rozcvičen. Jde o cyklické zatěžování, kdy je vzorek opakovaně natahován s výchylkou 15 mm. Rychlost posuvu čelistí je 1 mm/s. Těchto cyklů je osm. Druhá fáze, která plynule navazuje na první, spočívá v natažení vzorku na hodnotu výchylky, v našem případě již zmíněných 15 mm, která pak zůstane po dobu 20 minut konstantní. Během toho se sleduje pokles napětí ve vzorku.

Data z měření jsou ukládána do souborů ve formátu .txt. Z nich jsou po načtení v Matlabu odděleny hodnoty prvních osmi cyklů rozcvičení materiálu a do grafu jsou vyneseny pouze hodnoty napětí po dosažení výchylky 15 mm, ve které vzorek zůstává po dobu 20 minut. (Graf 4)

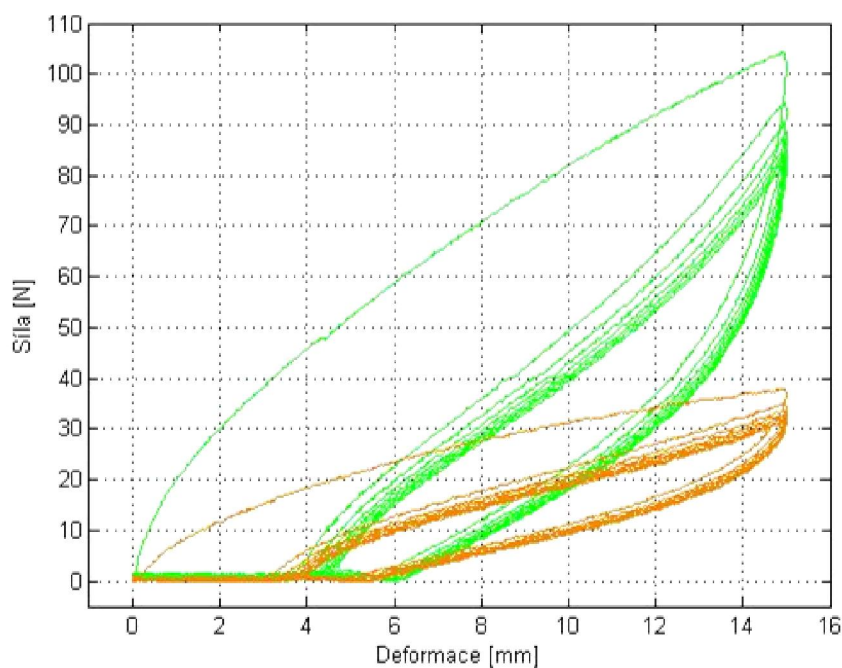


Oranžová - nestárnuté, červená - 1 den, sv. modrá - 3 dny, modrá - 7 dnů, zelená - 14 dnů

Graf 4: Relaxace

Z grafu je patrný nárůst napětí u déle stárnutých vzorků. To je logické, neboť vlivem stárnutí materiál přichází o své elastické vlastnosti. V našem případě se při stejné deformaci napětí po 14 dnech stárnutí zvětšilo o více než 100%.

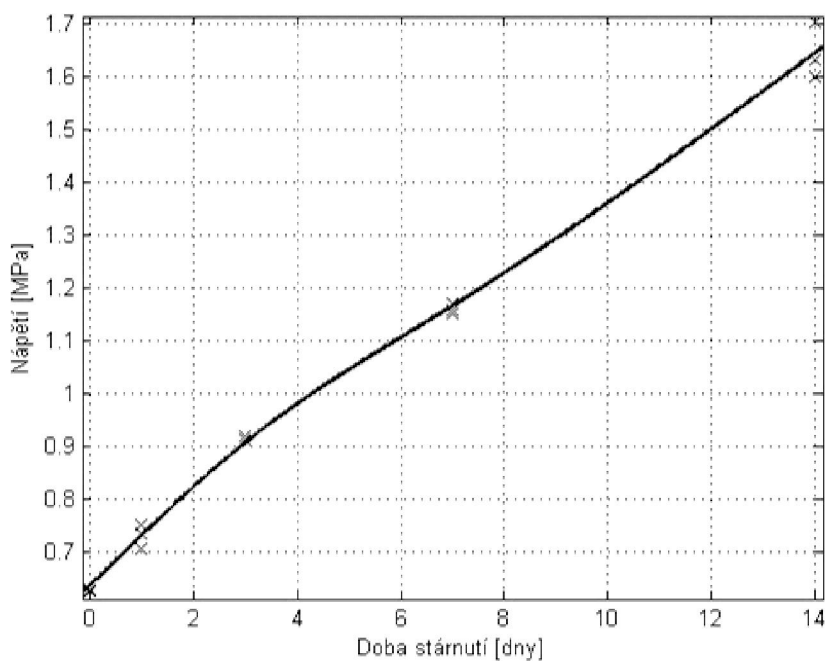
Při rozcvičování stárnutých vzorků dochází s každým dalším cyklem k poklesu napětí dosaženého při maximální výchylce. Rozdíl mezi zatěžovací a odlehčovací křivkou se zmenšuje. (Graf 5) Toto chování se nazývá Mullinsův jev. [37] Pokles napětí je o to větší, čím déle je vzorek vystaven působení tepla.



oranžová - nestárnutý vzorek, zelená - po 14 dnech stárnutí

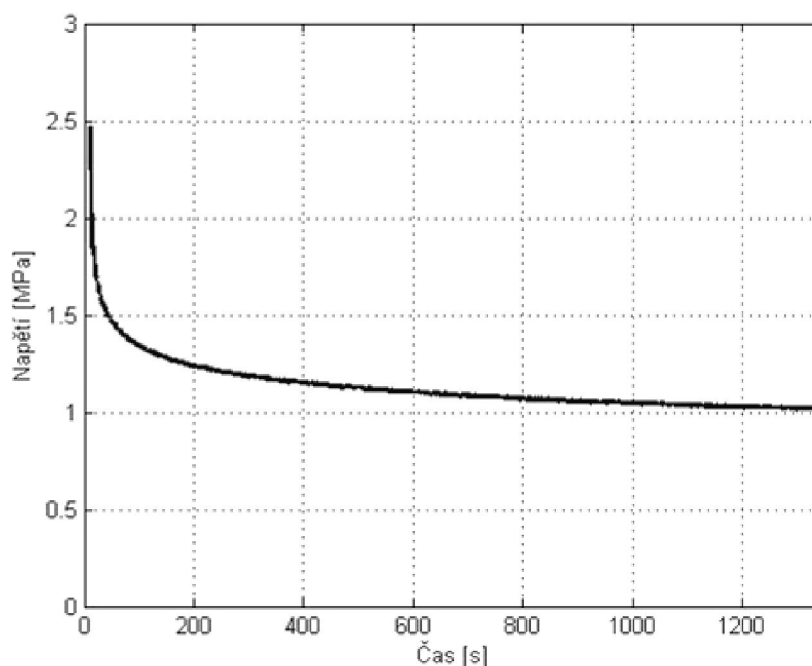
Graf 5: Mullinsův jev

Na následujícím grafu jsou znázorněny hodnoty maximálního napětí. Po proložení křivkou smoothing spline vychází téměř lineární závislost napětí na době stárnutí.



Graf 6: Závislost napětí na době stárnutí při relaxaci

Pro ilustraci je na dalším grafu znázorněna relaxace vzorku po 21 dnech stárnutí. Vzhledem ke značné degradaci materiálu není vzorek podroben 8 cyklům rozcvičení a výchylka je snížena na 10 mm. (Graf 7)



Graf 7: Relaxace po 21 dnech stárnutí

Závěry: Schopnost relaxace materiálu klesá s přibývajícím dnem stárnutí. Po 21 dnech stárnutí dochází k přetržení vzorků. Maximální napětí naopak dosahuje více než 100% nárůstu hodnot.

6.5 Dynamická mechanická analýza

Podmínky pro stanovení dynamických vlastností se řídí českou technickou normou ČSN ISO 4664-1. Pro zkoušku je použito páskových vzorků. Po vytažení z pece je po vychladnutí každému vzorku změřena šířka a tloušťka, a to na třech místech ve vyznačené střední části vzorku. Ze získaných hodnot je pro další použití stanovena střední hodnota rozměrů každého vzorku, se kterou se pracuje při výpočtech.

Před zkouškou je potřeba provést kalibraci zařízení. Návod a příslušné kalibrační pomůcky jsou součástí vybavení stroje.

Parametry zkoušky jsou nastaveny pomocí softwaru pro ovládání stroje. Celkem je vykonáno 27 kroků ve třech etapách. V první etapě dojde během 10 sekund k natažení vzorku o 15 milimetrů. V následující etapě kmitá vzorek kolem této pozice v pěti sériích, přičemž v každé z nich dojde k nárůstu amplitudy výchylky od v první etapě nastavené počáteční polohy o 1 milimetr. V rámci každé z amplitud narůstá frekvence od 1 Hz po 2,5 Hz až do 10 Hz. Pro frekvenci 1 Hz se vykoná 50 cyklů kmitání, pro 2,5 Hz 100 cyklů, a pro každou další frekvenci narůstá počet cyklů kmitání

o 100. (viz. Tab. 8) Nakonec je ve třetí etapě s rychlostí posuvu 2,5 mm/s vzorek odlehčen do polohy odpovídající poloze po upnutí vzorku. Vzorkovací frekvence je 0,01 s.

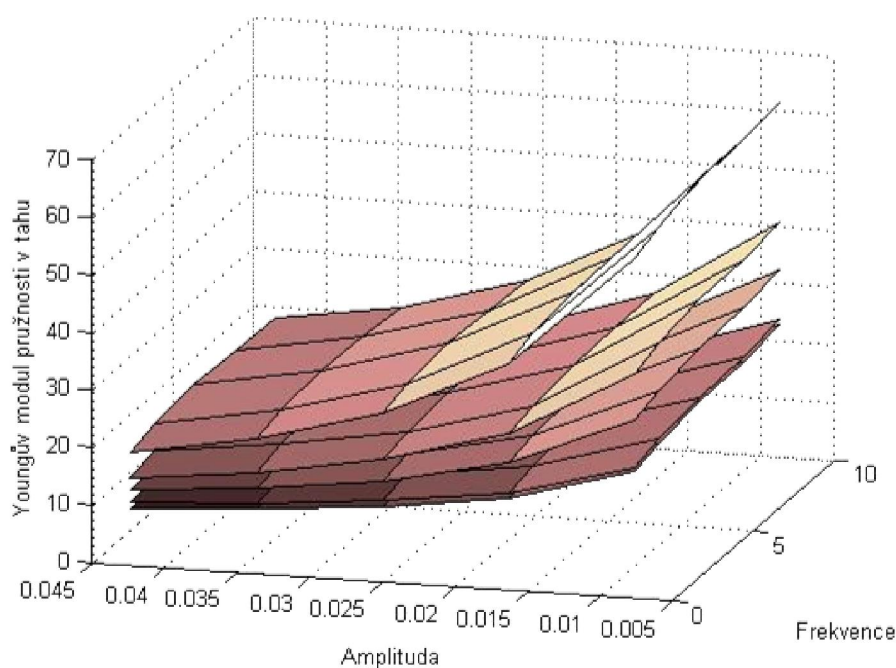
Tab. 8: Nastavení cyklů druhé etapy

Amplituda [mm]	1, 2, 3, 4, 5				
Frekvence [Hz]	1	2,5	5	7,5	10
Počet cyklů	50	100	200	300	400

Při měření je kladen důraz na pevné uchycení vzorku v čelistech, aby nedošlo během zkoušky k „vyklouznutí“. Vzorek nesmí být po uchycení ani nijak natočen. Vzhledem k citlivosti snímačů je třeba dbát na správné nastavení počátečních hodnot měřených veličin. A v neposlední řadě i na bezpečnost práce!

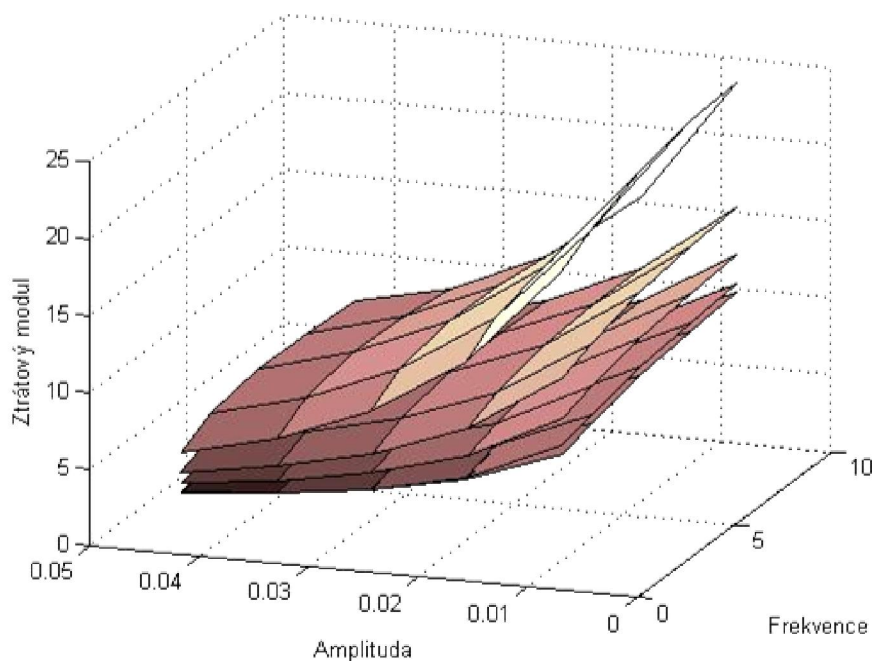
Hodnoty z měření se ukládají ve formátu .xls. Program na jejich zpracování je vytvořen opět v prostředí Matlab za použití vztahů z kapitoly 5.4.1.

Na následujících třech grafech odpovídá jedna plocha jednomu vzorku. Na prvním grafu (Graf 8) je znázorněna závislost reálné části komplexního modulu pružnosti na době stárnutí. Hodnoty nestárnutého vzorku odpovídají nejspodnější ploše. Po jednom dnu stárnutí je tedy změna modulu velmi malá. S přibývajícími dny hodnota modulu roste. Dá se říci, že v rozmezí tří až čtrnácti dnů se hodnoty modulu zvyšují rovnoměrně.



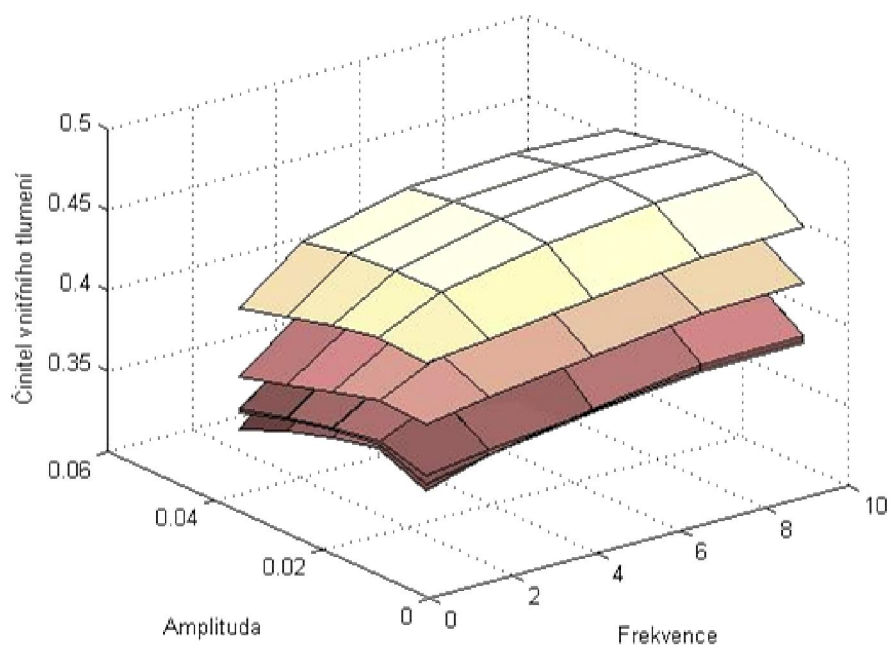
Graf 8: Závislost modulu pružnosti v tahu vzorků o tloušťce 2 mm na době stárnutí

Srovnatelný trend vykazuje i imaginární složka komplexního modulu. (Graf 9)



Graf 9: Závislost ztrátového modulu vzorků o tloušťce 2 mm na době stárnutí

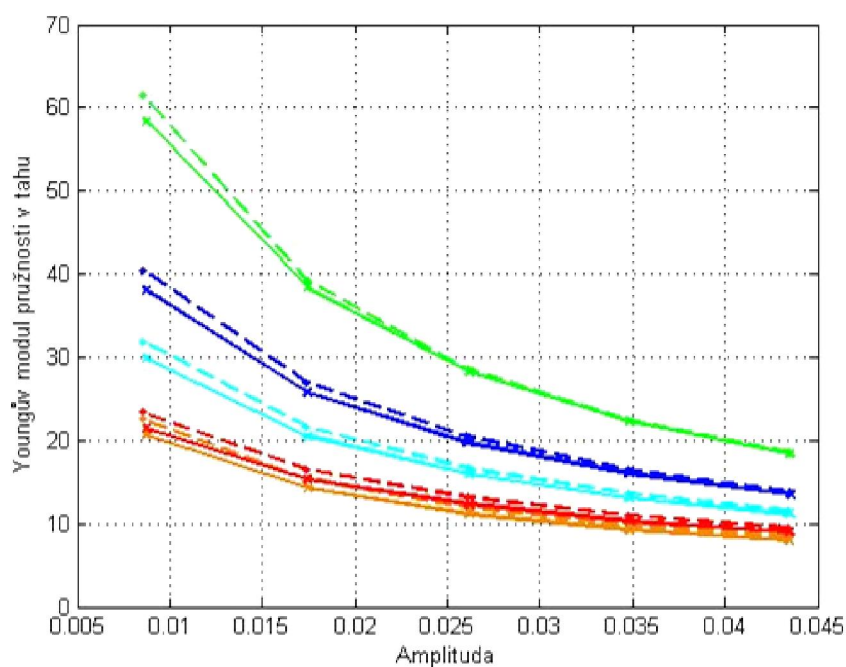
U činitele vnitřního tlumení je to opačně. (Graf 10) Nestárnutému vzorku odpovídá nejsvrchnější plocha. S rostoucí dobou stárnutí hodnoty činitele klesají. Po třech dnech stárnutí jsou již změny minimální.



Graf 10: Závislost činitele vnitřního tlumení vzorků o tloušťce 2 mm na době stárnutí

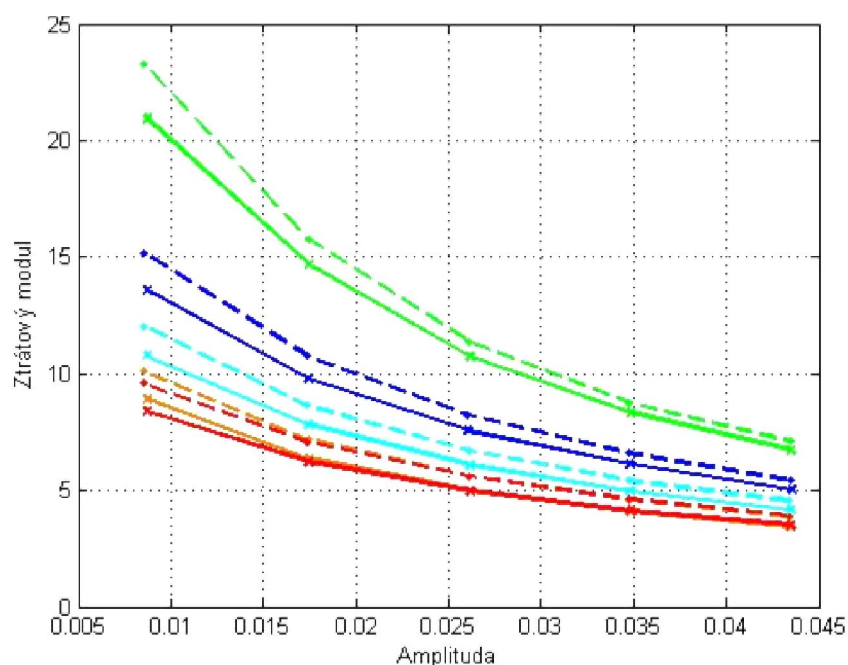
Pro dvě vybrané frekvence (2,5 a 7,5 Hz) jsou graficky znázorněny průběhy modulu pružnosti, ztrátového modulu a činitele vnitřního tlumení. (Graf 11, Graf 12, Graf 13) S rostoucí frekvencí roste jak modul pružnosti, tak ztrátový modul.

Pohybujeme-li se ale v nízkých frekvencích, je vliv frekvence na dynamické moduly malý. Vliv amplitudy je výrazně větší. S jejím nárůstem hodnoty modulu pružnosti i ztrátového modulu klesají. Čím delšímu stárnutí je vzorek podroben, tím větší je pokles.



oranžová - nestárnuté, červená - 1 den, sv. modrá - 3 dny, modrá - 7 dnů, zelená - 14 dnů; plná - 2,5 Hz, čárkovaná - 7,5 Hz

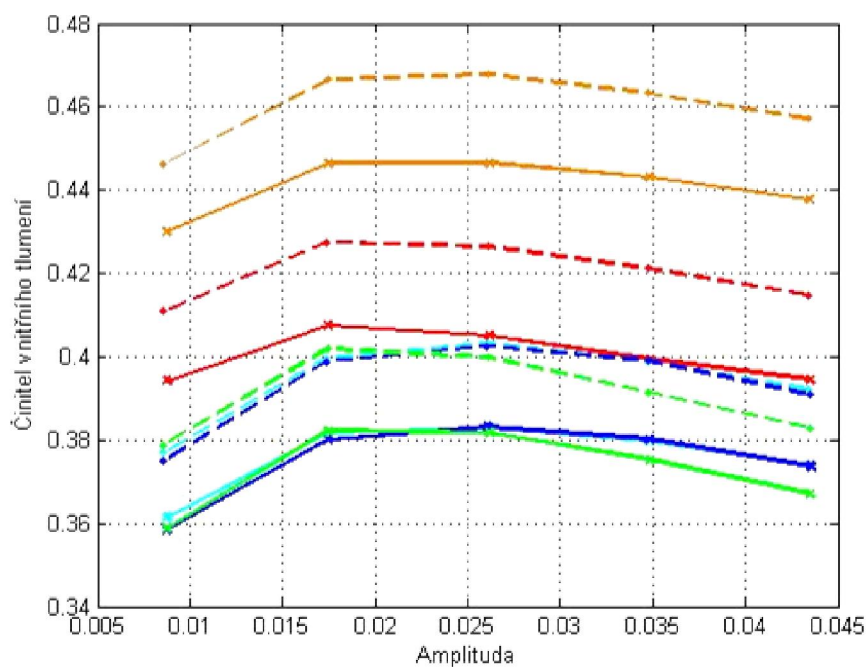
Graf 11: Závislost modulu pružnosti vzorků o tloušťce 2,0 mm na amplitudě při frekvencích 2,5 a 7,5 Hz



oranžová - nestárnuté, červená - 1 den, sv. modrá - 3 dny, modrá - 7 dnů, zelená - 14 dnů; plná - 2,5 Hz, čárkovaná - 7,5 Hz

Graf 12: Závislost ztrátového modulu vzorků o tloušťce 2,0 mm na amplitudě při frekvencích 2,5 a 7,5 Hz

Křivky činitele vnitřního tlumení mají odlišný charakter. Je vidět, že hodnoty činitele v závislosti na amplitudě nejprve rostou, aby po dosažení jakéhosi maxima, začaly klesat, a v závislosti na frekvenci rostou.



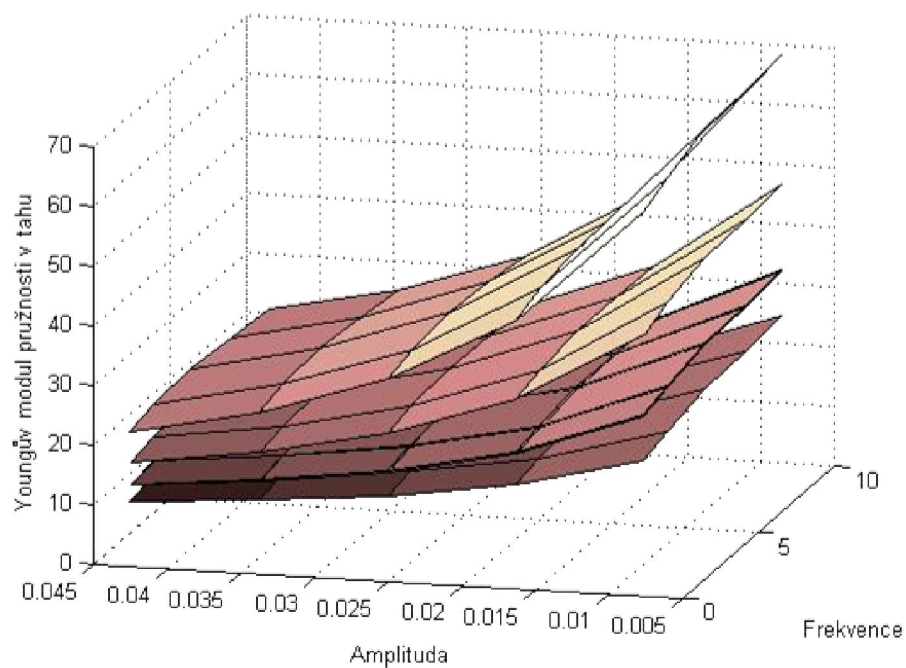
oranžová - nestárnuté, červená - 1 den, sv. modrá - 3 dny, modrá - 7 dnů, zelená - 14 dnů; plná - 2,5 Hz, čárkovaná - 7,5 Hz

Graf 13: Závislost činitele vnitřního tlumení vzorků o tloušťce 2,0 mm na amplitudě při frekvencích 2,5 a 7,5 Hz

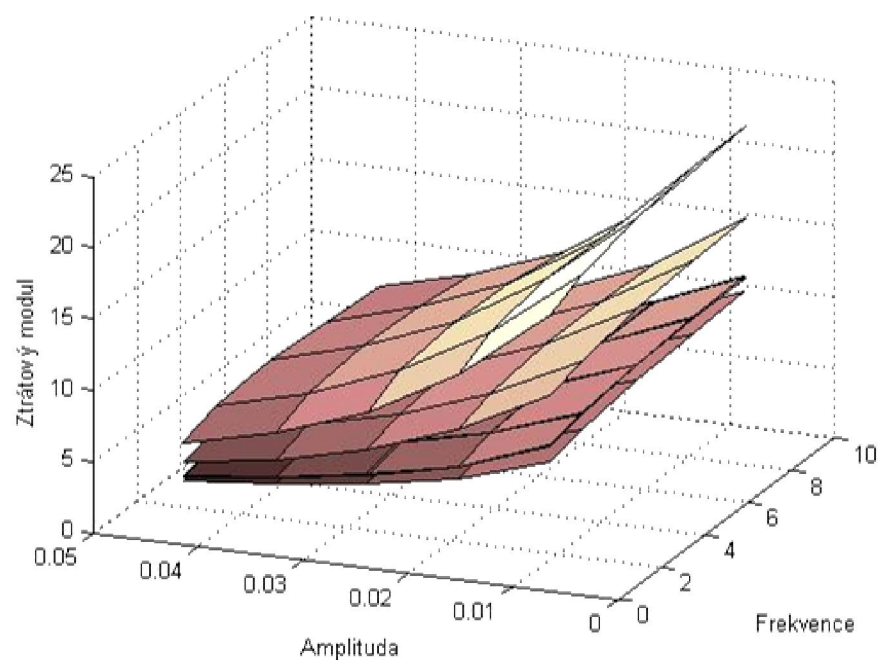
U vzorků po 21 dnech stárnutí došlo při zatížení k jejich přetržení.

Vzorky druhé série měření jsou vyrobeny ze stejného materiálu pouze s tím rozdílem, že tentokrát je tloušťka vzorku 2,8 mm. Na základě větší tloušťky by mělo dojít k pomalejšímu projevu stárnutí materiálu.

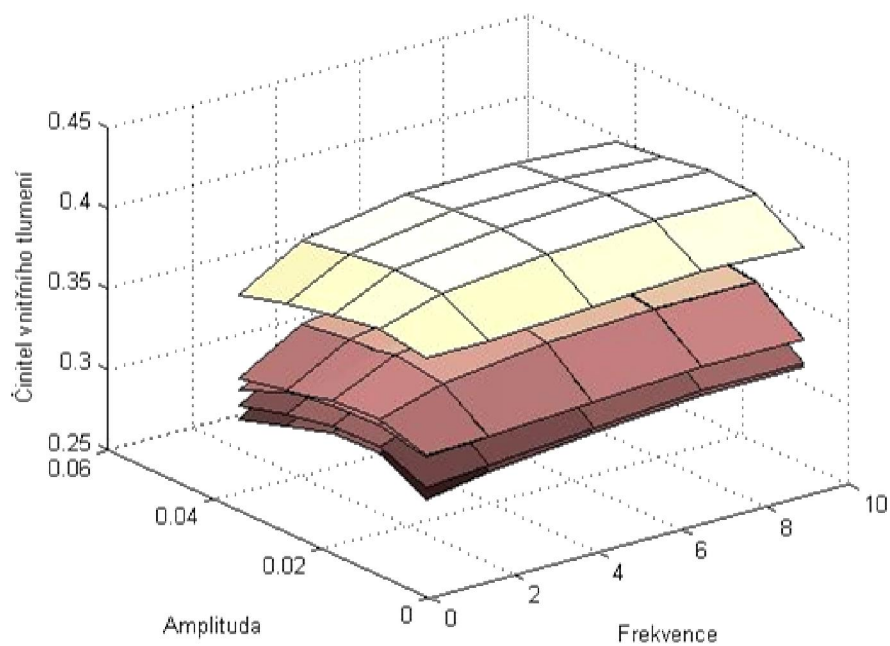
Tento předpoklad se potvrdí, jak vyplývá z následujícího grafického znázornění. K porušení došlo u vzorků vytažených z pece až po 28 dnech stárnutí. (Graf 14, Graf 15, Graf 16, a Graf 17, Graf 18, Graf 19)



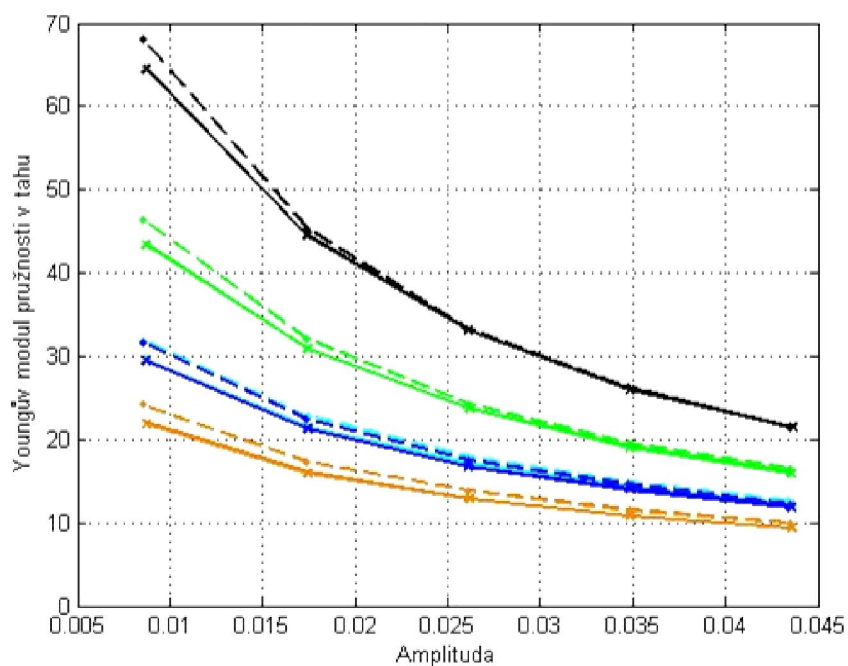
Graf 14: Závislost modulu pružnosti vzorků o tloušťce 2,8 mm na době stárnutí



Graf 15: Závislost ztrátového modulu vzorků o tloušťce 2,8 mm na době stárnutí

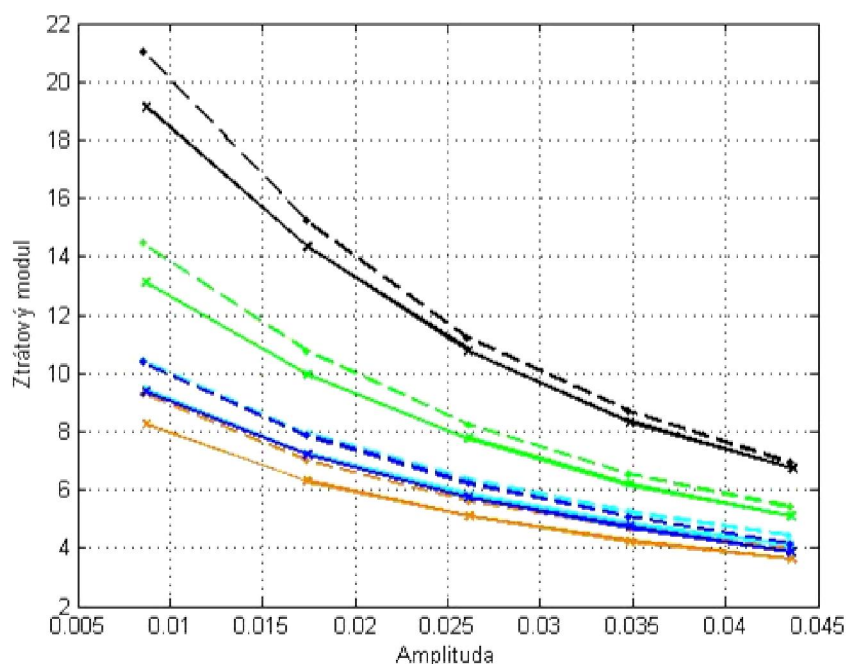


Graf 16: Závislost činitele vnitřního tlumení vzorků o tloušťce 2,8 mm na době stárnutí



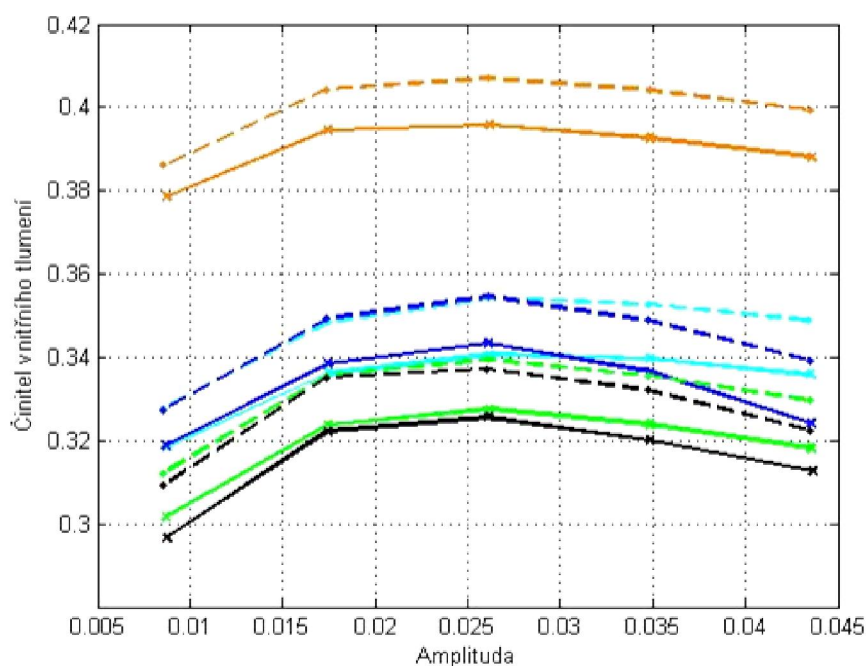
oranžová - nestárnuté, sv. modrá - 3 dny, modrá - 7 dnů, zelená - 14 dnů, černá - 21 dnů; plná - 2,5 Hz, čárkovaná - 7,5 Hz

Graf 17: Závislost modulu pružnosti vzorků o tloušťce 2,8 mm na amplitudě při frekvencích 2,5 a 7,5 Hz



oranžová - nestárnuté, sv. modrá - 3 dny, modrá - 7dnů, zelená - 14 dnů, černá - 21 dnů; plná - 2,5 Hz, čárkovaná - 7,5 Hz

Graf 18: Závislost ztrátového modulu vzorků o tloušťce 2,8 mm na amplitudě při frekvencích 2,5 a 7,5 Hz



oranžová - nestárnuté, sv. modrá - 3 dny, modrá - 7dnů, zelená - 14 dnů, černá - 21 dnů; plná - 2,5 Hz, čárkovaná - 7,5 Hz

Graf 19: Závislost činitele vnitřního tlumení vzorků o tloušťce 2,8 mm na amplitudě při frekvencích 2,5 a 7,5 Hz

Závěry: Míra velikosti změn vlastností materiálu v závislosti na době stárnutí je vyjádřena vzájemnou vzdáleností jednotlivých ploch. Na základě měření dvou sérií vzorků lze říci, že čím větší tloušťku vzorek má, tím pomaleji dochází k jeho degradaci,

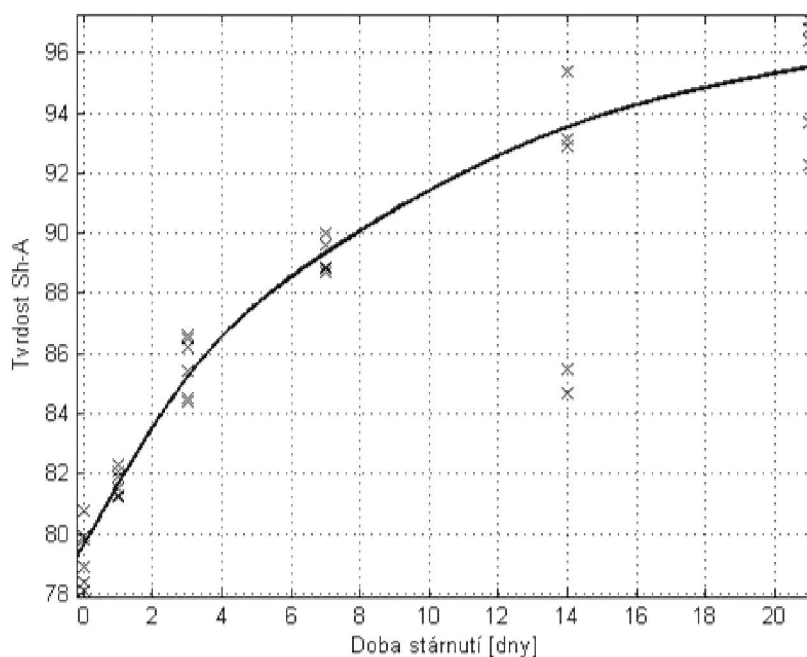
a tím dále si zachovávají dynamické moduly a činitel vnitřního tlumení své původní hodnoty. Degradace povrchových vrstev probíhá rychleji než degradace uvnitř vzorku.

6.6 Měření tvrdosti

Vzhledem ke skutečnosti, že průměrná hodnota tloušťky použitých vzorků je menší než požaduje příslušná norma[26][27], je podle pokynů normy tvrdost zkoušena na třech vzorcích položených na sobě. Naměřená tvrdost je pak přiřazena hornímu kontaktnímu vzorku.

Před samotným měřením je nutné povrch vzorku zbavit nečistot, které by mohly negativně ovlivnit výsledky měření. Při čištění ale zároveň nesmí dojít k poškození vzorku. Tvrdoměr umožňuje naměřit až devět hodnot, z nichž následně sám vypočítá střední hodnotu. S ohledem na velikost vzorku je počet míst pro měření stanoven na šest. [27]

Výsledky měření jsou ručně zaznamenány do textového souboru, který po načtení v Matlabu umožňuje další zpracování dat. V grafickém výstupu jsou hodnoty proloženy funkcí smoothing spline. (Graf 20)



Graf 20: Závislosti tvrdosti Sh-A na době stárnutí

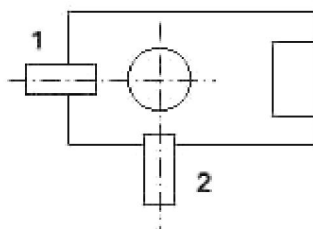
Dle očekávání se tvrdost materiálu vlivem tepla zvětšovala. Po 21 dnech vzrostla o zhruba 21% oproti hodnotě naměřené u nestárnutých vzorků.

Závěry: Vlivem stárnutí roste hodnota tvrdosti vzorků. Zároveň se zvětšuje rozptyl naměřených hodnot. To znamená, že při delší době stárnutí dochází ke změnám v povrchových vrstvách, což může vést lokálně k různé rychlosti stárnutí.

6.7 Tribologická měření

Po vychladnutí je povrch vzorku očištěn lihem. Rub vzorku je následně opatřen oboustrannou lepicí páskou a přichycen na podložku tribometru. Tento způsob připevnění je dostatečný pro plnohodnotné provedení zkoušky.

Vzhledem k velké citlivosti tribometru je nutné umístit jej na dokonale pevnou podložku, která zaručí snížení nežádoucích okolních otřesů na minimum. Vycentrování kuličky nad otáčecím stolem se provádí středícím hrotem. Hodnoty mikrometrických šroubů byly stanoveny na 0 mm na šroubu č. 1 a 13,75 mm na šroubu č. 2 (viz. Obr. 27).



1, 2 – šrouby

Obr. 27: Schéma stolu tribometru (pohled shora)

Ocelová kulička hrotu tribometru má průměr 4 milimetry. Přítlačná síla je vyvolána 500 gramovým závažím umístěným na konci ramene nad hrotem. Aplikace EPOS slouží k řízení otáček podložky, na kterou se připevňují vzorky. (Tab. 9) Software DEWESOFT (verze 6.6.4) umožňuje kalibraci a záznam měřených veličin. V něm se také volí formát, v jakém se ukládají data.

Pro měření byly vybrány takové dráhy a jim odpovídající otáčky, aby bylo vždy dosaženo pokud možno stejné rychlosti. (Tab. 9)

Tab. 9: Zvolené otáčky a poloměry

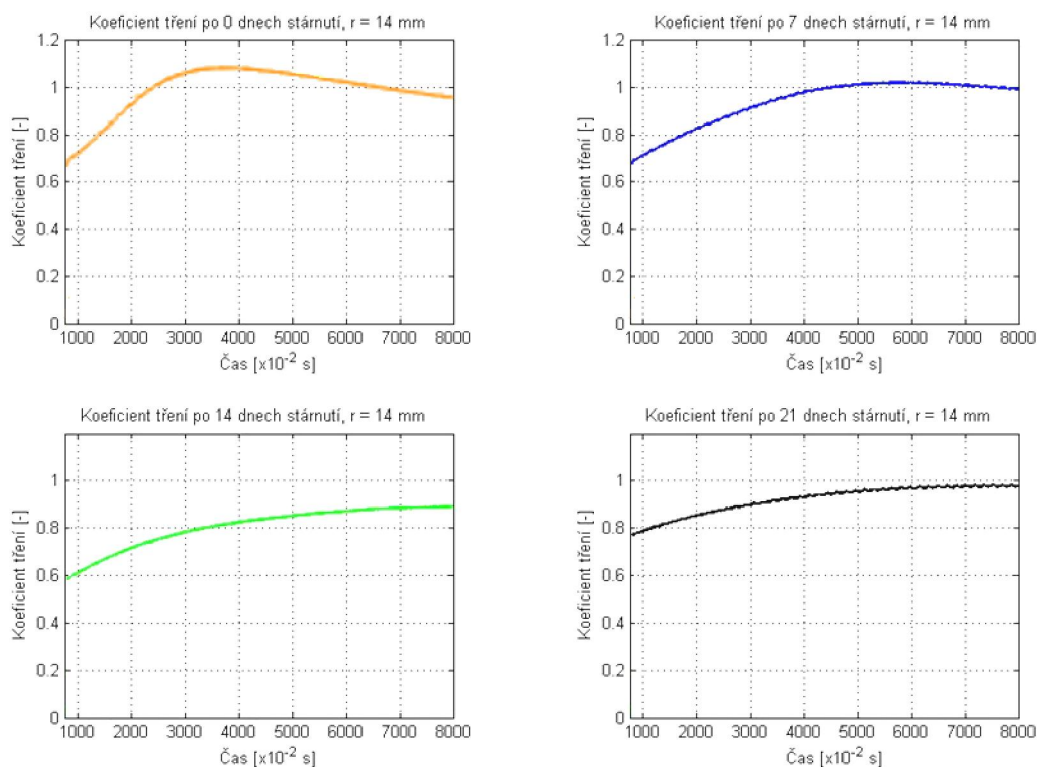
Poloměr [mm]	10	14	20
Otáčky [1/min]	50	35	25
Rychlost [mm/s]	52,3599	52,3599	51,3127

Měření je rozděleno do dvou částí. Délka té první je 90 sekund. Pak je ručně přerušeno kontaktu kuličky s povrchem vzorku, aby mohl být pomocí páčky na

tribometru eliminován nežádoucí vliv driftu. Následuje druhá část měření se stejnou dobou trvání. Měřené hodnoty jsou zaznamenávány po celou dobu.

Po prvním kontaktu hrotu tribometru s povrchem vzorku dochází k velkému zakolísání měřených hodnot. Časový úsek pro ustálení není nikterak dlouhý a netrvá ani půl otáčky. Při vyhodnocování dat jsou po načtení souboru v Matlabu vybrány pouze ustálené hodnoty. I přesto vytváří rozptýl naměřených hodnot jakýsi šum. Jeho odstranění je dosaženo filtrací.

Na následujícím obrázku (Graf 21) je znázorněn vývoj koeficientu tření v jednotlivých etapách procesu stárnutí. Během několika prvních oběhnutí hrotu dojde k narušení svrchní vrstvy vzorku a koeficient nabude maximální hodnoty. V průběhu dalších cyklů dochází opotřebováním povrchu vzorku k poklesu hodnoty. Rychlost opotřebování je úměrná době stárnutí. Čím delší byl vliv tepla na vzorek, tím tvrdší je jeho povrch, a tím delší je i doba potřebná k dosažení maximální hodnoty koeficientu. Na druhou stranu je potřeba si uvědomit, že maximální hodnota koeficientu s prodlužující se dobou stárnutí klesá.

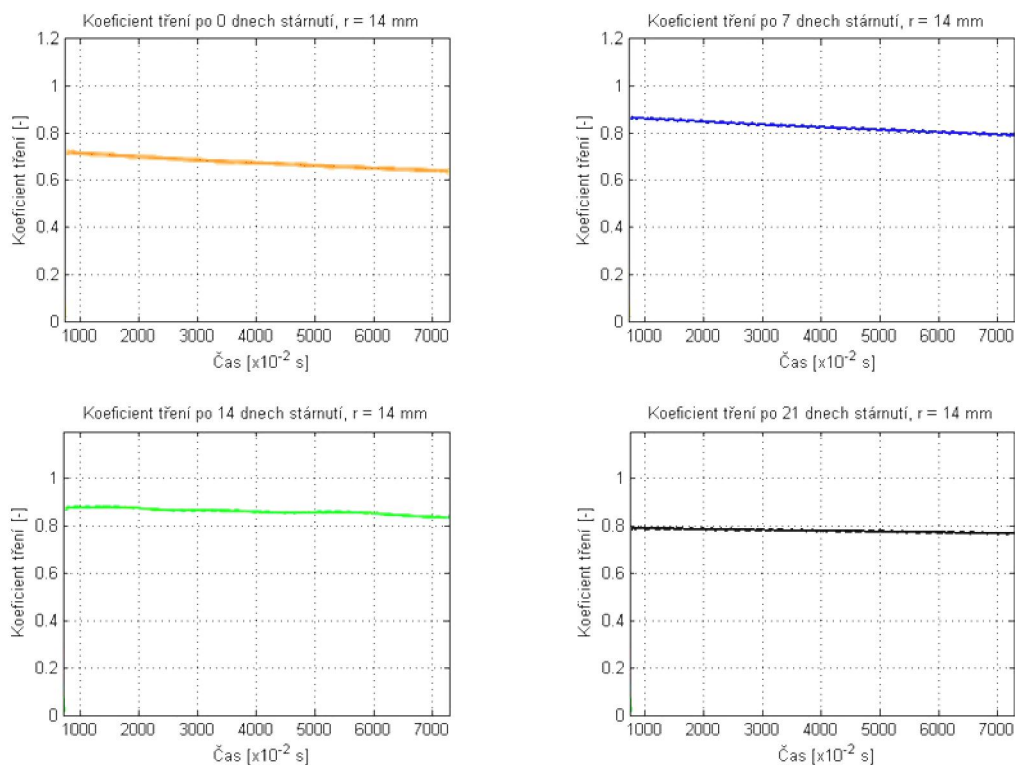


Oranžová - nestárnuté, modrá - 7 dnů, zelená - 14 dnů, černá - 21 dnů

Graf 21: První část měření

Druhá část měření (Graf 22), tedy po snížení vlivu driftu, ukazuje míru snižování koeficientu v závislosti na čase. Zatímco u nestárnutých vzorků je sklon

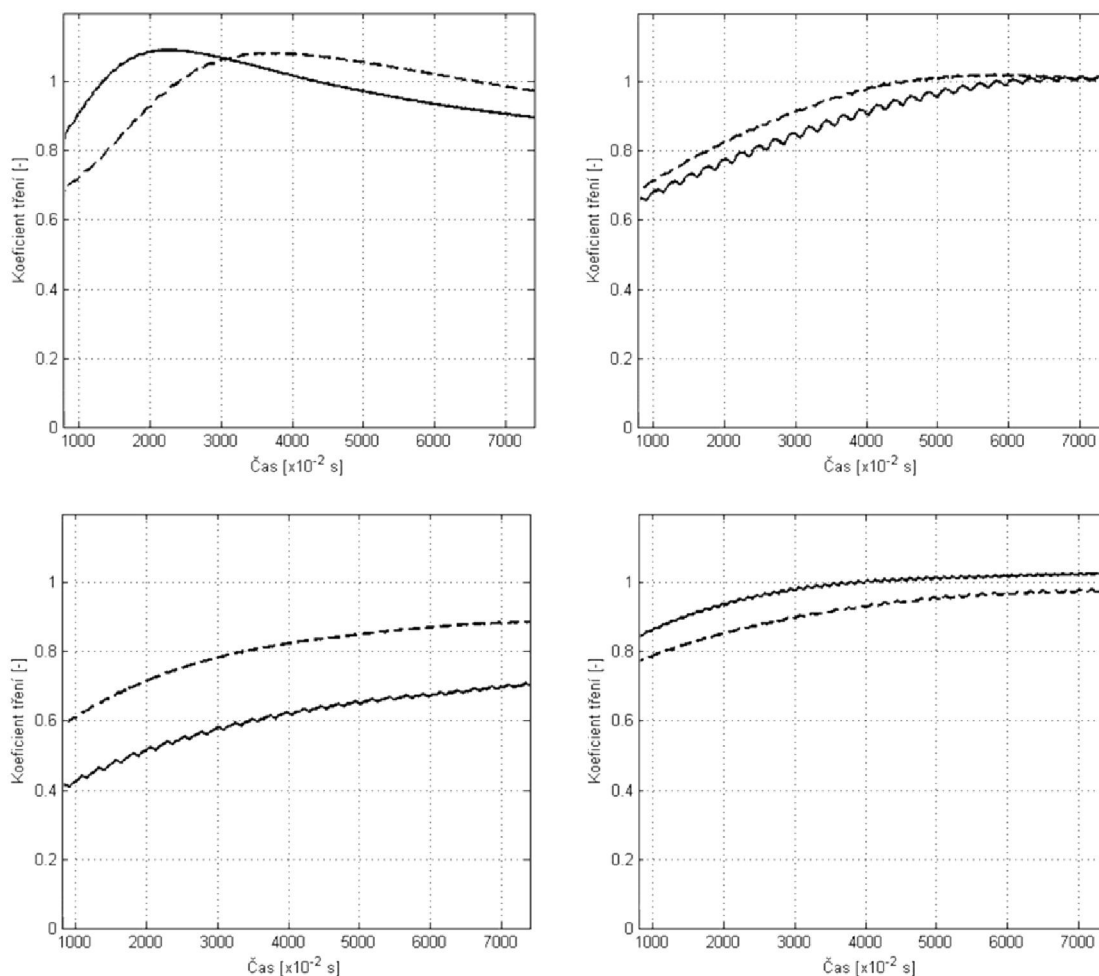
křivky charakterizující změnu koeficientu větší, u vzorku například po 21 dnech stárnutí je vidět, že změna koeficientu je téměř zanedbatelná.



Oranžová - nestárnuté, modrá - 7 dnů, zelená - 14 dnů, černá - 21 dnů

Graf 22: Druhá část měření

Na dalších grafech (Graf 23) jsou vzájemně porovnány křivky pro poloměry 10 a 14 milimetrů, pro které byla shodná rychlost pohybu hrotu tribometru. Křivky v jednotlivých intervalech stárnutí vykazují srovnatelný průběh.



I. kv. - 0 dnů stárnutí, II. kv. - 7 dnů, III. kv. - 14 dnů, IV. kv. - 21 dnů;
plná - $r = 10$ mm, čárkovaná - $r = 14$ mm

Graf 23: Srovnání koeficientu tření pro poloměry 10 a 14 mm

Závěry: Maximální hodnota koeficientu tření je dosažena až po narušení svrchní vrstvy vzorku. Proto hodnota koeficientu v první fázi roste. Dalším opotřebováváním povrchu koeficient klesá. Čím déle vzorek stárnul, tím menší rychlosti k poklesu hodnot koeficientu dochází. (Graf 22)

7 ZÁVĚR

Tepelné stárnutí je jedním z nejčastěji používaných způsobů laboratorního zkoumání degradace polymerních materiálů. Jeho vliv je úzce spjatý s podmínkami, za kterých ke stárnutí dochází. Mezi hlavní faktory podporující proces stárnutí patří např. kyslík. Právě termo-oxidace se díky přítomnosti kyslíku v atmosféře řadí mezi nejrozšířenější procesy stárnutí. A bohužel i mezi procesy s největší mírou vlivu degradace na materiál. Další faktory jako např. prach, vlhkost nebo mechanické poškození povrchu proces stárnutí ještě více urychlují.

Tahové zkoušky ukazují, že vlivem tepelného stárnutí se materiál přestane chovat jako houževnatý, a začne vykazovat známky chování křehkého materiálu. Po 28 dnech stárnutí stačí páskový vzorek ohnout v ruce o 90°, aby se v ohybu objevily rychle se šířící trhliny. Hodnoty dynamických modulů se s rostoucí frekvencí zvyšují, ale s rostoucí amplitudou klesají. Při dynamických zkouškách je patrný postupný pokles elastických vlastností materiálu, a to téměř až na míru shodnou s jejich úplným vymizením. To potvrzují i relaxační zkoušky, kdy dochází k výraznému poklesu schopností vzorků se deformovat. U vzorků po 21 dnech stárnutí dochází k jejich přetržení. Maximální napětí, jež jsou vzorky schopny snést, také klesá. Oproti deformacím je však pokles napětí u stárnutých vzorků výrazně menší. Modul pružnosti v tahu roste.

Vlivem stárnutí roste tvrdost materiálu. To má vliv na koeficient tření, který s narůstající dobou stárnutí klesá. Povrchové vrstvy vzorků degradují jako první a nejvíce, neboť absorbují dodané teplo a jsou vystaveny vlivu již zmíněného kyslíku. Změna kvality povrchu je po 28 dnech stárnutí dobře rozpoznatelná už pouhým pohledem či omakem.

Na základě získaných výsledků lze o použitých postupech hovořit jako o správných a spolehlivých, neboť se jimi potvrdily nejen teoretické předpoklady uvedené v odborné literatuře, ale také poznatky, k nimž dospěli i jiní ve svých vědeckých pracích zabývajících se tematikou umělého stárnutí polymerních materiálů.

8 SEZNAM LITERATURY

- [1] DVOŘÁK, Roman. Materiálové inženýrství je nejenom technická věda, ale i kus filozofie. *MM Průmyslové spektrum: Strojírenský měsíčník přinášející aktuální technické informace z tuzemska i ze zahraničí*. [online]. 7.2.2007, MM 2005, 1, [cit. 2011-04-27]. Dostupný z WWW: <http://www.mmspektrum.com/clanek/materialove-inzenyrstvi-je-nejenom-technicka-veda-ale-i-kus-filozofie>.
- [2] Začalo století plastů: Rozmach, který nemá v historii materiálů obdoby. *TECHNIK.IHNED.CZ: Technické a technologické novinky pro výzkum, výrobu a trh* [online]. 12.8.2002, 12.8.2002, [cit. 2011-04-20]. Dostupný z WWW: http://technik.ihned.cz/c4-10015300-11352820-800000_d-zacalo-stoleti-plastu. ISSN 1213-7693.
- [3] *Západočeská univerzita v Plzni: Katedra chemie* [online]. 20.1.2010. Plzeň : 13.11.2006, 13.11.2006 [cit. 2011-04-19]. Dostupné z WWW: <http://www.kch.zcu.cz/cz/kfs/Polymerace-provedeni.pdf>
- [4] *Úvod do strojírenství (učební texty)*. 1. vyd. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2001. 190 s. ISBN 80-7083-538-9.
- [5] HOLZMÜLLER, Werner; ALTENBURG, Kurt. *Fyzika polymerů*. Zbyněk Bukač, Evžen Kučera, Jaroslav Poláček, Eduard Šittler, Jiří Tomka, Zdeněk Kos. 1961. Praha : Státní nakladatelství technické literatury, n.p., 1966. 628 s., obr. příl. 04-008-66.
- [6] ŠVORČÍK, Václav, et al. *Struktura a vlastnosti polymerů*. Praha : VŠCHT, 1992. 133 s. ISBN 80-7080-139-5
- [7] STEIDL, Josef. Plasty a kompozity naplňují materiálové požadavky moderního strojírenství. *MM Průmyslové spektrum: Strojírenský měsíčník přinášející aktuální technické informace z tuzemska i ze zahraničí* [online]. 2.2.2005, MM 2005, 1, [cit. 2011-04-28]. Dostupný z WWW: <http://www.mmspektrum.com/clanek/plasty-a-kompozity-naplnuji-materialove-pozadavky-moderniho-strojirens>.
- [8] GIBELLO, H. *Styren a jeho polymery*. Vyd. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, n.p., 1960. 218 s.
- [9] SUCHÝ, Marek. *Mechanické vlastnosti plastů*. Brno, 2009. 29 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [10] MARTINOVÁ, Lenka. *Průvodce studiem netkaných textilií: Studijní text pro distanční vzdělávání*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2003. 29 s.
- [11] TICHÝ, Tomáš. *Organická chemie: Polymery*. Praha, 2007. 25 s. Presentace. ČVUT, Fakulta biomedicínského inženýrství.

- [12] PTÁČEK, Luděk, et al. *Nauka o materiálu II*. Vyd. 2. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2002. 296 s. ISBN 80-7204-248-3.
- [13] MARCÍN, Jiří. *Vulkanizace*. Vyd. 1. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, n. p., 1972. 160 s. 04-624-72.
- [14] KOMÁREK, Zdeněk. *Přehled výroby pryže*. Vyd. 1. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, n. p., 1973. 328 s. 04-613-73.
- [15] JÁGR, Michal; PACÁKOVÁ, Věra; PETŘÍČEK, Miroslav. Styren a styren-7,8-oxid: Metabolismus a analytické metody stanovení aduktů s proteiny. In *Chemické listy 103*. Praha: Mikrobiologický ústav, AV ČR, 2009. s. 9.
- [16] Butadien: Stabilizovaný. *Bezpečnostní list*. 2009, Číslo revize: 3, s. 6.
- [17] KROISOVÁ Dana. *Odolnost plastů vůči degradaci a stárnutí, recyklace* [online]., 2010. 70 s. Studijní podklady. Technická univerzita Liberec, Fakulta Strojní, Katedra materiálu. Dostupné z WWW: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/NEkM/NeM%20Kro/Odolnost%20plastu%20vuci%20starnuti%20a%20degradaci%20recyklace.ppt.
- [18] CHIU, Hsien-Tang; TSAI, Peir-an. Aging and mechanical properties of NR/BR blends. *Journal of materials engineering and performance*. 2006, vol. 15, n. 1, s. 88-94.
- [19] DELOR-JESTIN, Florence, et al. Photo-, thermal and natural ageing of ethylene–propylene–diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents. *Polymer degradation and stability*. 2000, vol. 67, n. 3, s. 469-477.
- [20] DING, Su Hua; LIU, Da Zuang; DUAN, Lin Li. Accelerated aging and aging mechanism of acrylic sealant. *Polymer degradation and stability*. 2006, vol. 91, n. 5, s. 1010-1016.
- [21] SUN, Yangyang, et al. Electrical approach to monitor the thermal oxidation aging of carbon black filled ethylene propylene rubber. *Polymer degradation and stability*. 2004, vol. 86, n. 2, s. 209-215. ISSN 0141-3910.
- [22] HAVRÁNEK, Antonín. *Reologie a její aplikace na biolátky*. Praha, 38 s. Referát. Univerzita Karlova v Praze. Dostupné z WWW: <http://www.ftvs.cuni.cz/elstudovna/download.php?dir=./obsah/abi/doc&soubor=Reologie.doc>.
- [23] KOVÁŘÍK, Antonín. *Pryž ve strojírenství*. Vyd. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, n. p., 1953. 164 s.

- [24] ČSN ISO 4664-1. *Vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer - Stanovení dynamických vlastností: Obecné pokyny*. Praha: Český normalizační institut, 2006. 28 s.
- [25] XIE, Zhimin, et al. Dynamic mechanical properties of aged filled rubbers. *Journal of macromolecular science: Part B: Physics*. 2004, vol. B43, n. 4, s. 805-817.
- [26] ČSN ISO 7619-1. *Přez, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer - Stanovení tvrdosti vtlačováním: Stanovení tvrdoměrem (tvrdost Shore)*. Praha: Český normalizační institut, 2006. 12 s.
- [27] ČSN EN ISO 868. *Plasty a ebonit - Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru*. Praha: Český normalizační institut, 2003. 12 s.
- [28] Tribologie. In *Teorie tváření* [online]. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2003, 2008 [cit. 2011-05-01]. Dostupné z WWW: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/ttv/tribologie.pdf.
- [29] CHARRAULT, Eric, et al. Structure recovery (physical ageing) of the friction coefficient of polymers. *Journal of polymer science: Part B: Polymer physics*. 2008, vol. 46, n. 13, s. 1337-1347.
- [30] MÁZIK, Ladislav. *Výzkum závislosti tribologického chování pryže na jejich viskoelastických vlastnostech*. Liberec, 2010. 63 s. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
- [31] ČSN ISO 23529. *Přez: Obecné postupy pro přípravu a kondicionování zkušebních těles pro fyzikální zkušební metody*. Praha: Český normalizační institut, 2006. 20 s.
- [32] ČSN 62 1522. *Přez: Metoda stanovení urychleného tepelného stárnutí ve vzduchu*. Praha: Český normalizační institut, 1982. 8 s.
- [33] ČSN EN ISO 527-3. *Plasty - Stanovení tahových vlastností: Část 3: Zkušební podmínky pro folie a desky*. Praha: Český normalizační institut, Srpen 1997. 12 s.
- [34] ČSN ISO 37. *Přez, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer - Stanovení tahových vlastností*. Praha: Český normalizační institut, Srpen 2006. 28 s.
- [35] ČSN EN ISO 291. *Plasty: Standardní prostředí pro kondicionování a zkoušení*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009. 12 s.
- [36] ČSN EN ISO 527-1. *Plasty - Stanovení tahových vlastností: Část 1: Základní principy*. Praha: Český normalizační institut, Srpen 1997. 16 s.

- [37] URBAN, Robert. *Modelování konstrukčních prvků*. Liberec, 2004. 114 s. Dizertační práce. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z WWW: http://www.kmp.tul.cz/ukaz.php?soub=publikace/DokPr_Urban.pdf.